AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

DESENVOLVIMENTO DE ESPUMAS PARCIALMENTE BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE BLENDAS DE PP/HMSPP COM POLÍMEROS NATURAIS E SINTÉTICOS

Elizabeth Carvalho Leite Cardoso

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Luis Filipe Carvalho Pedroso de Lima

São Paulo
2014

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

DESENVOLVIMENTO DE ESPUMAS PARCIALMENTE BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE BLENDAS DE PP/HMSPP COM POLÍMEROS NATURAIS E SINTÉTICOS

Elizabeth Carvalho Leite Cardoso

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Luis Filipe Carvalho Pedroso de Lima

Versão Corrigida
#

São Paulo
2014

In memoriam à minha mãe, que nunca poupou esforços para o desenvolvimento dos meus estudos, e à minha família, pelo incentivo e compreensão, durante esta longa caminhada.

AGRADECIMENTOS

A Deus: tudo é possível quando Ele está do nosso lado!

Ao meu orientador, Dr. Luis Filipe C. P. de Lima, pelo estímulo, paciência e colaboração, em todos estes 6 (seis) anos de parceria, fundamentais para a realização deste trabalho.

Ao Dr. Ademar Benévolo Lugão, gerente do CQMA, pelo apoio prestado durante os meus 20 (vinte) anos de IPEN, tanto no CTR como no CQMA.

À Helena Nakahyra, do ex TE (atual CTR), pela cessão, em 1994, de farto material disponível para o estudo de espumas.

Às amigas Sandra Regina Scagliusi e Heloísa A. Zen, pelo apoio técnico e emocional em todos estes anos de convivência.

Ao técnico Nelson R. Bueno, companheiro assíduo nas extrusões/espumagens, e em vários outros projetos desenvolvidos no Laboratório de Polímeros - CQMA.

Ao técnico Eleosmar Gasparin, do Laboratório de Polímeros – Centro de Química e Meio Ambiente – pelas incontáveis análises térmicas realizadas.

Aos meus colegas do CQMA: Duclerc F. Parra, Sumair G. Araujo, Sizue O. Rogero, Washington L. Oliani, Patrícia Ponce, Natália Naime, Antonio J. Brant, Mara Tânia Alcântara, Edson Takeshi, João Batista de Andrade, , Maria José de A. Oliveira, Henrique Peres Ferreira e J. A. Pereira (e a todos os demais que deixei de citar por esquecimento).

Às bolsistas Sayuri Ono e Camila P. de Souza (*in memoriam*) pelas análises espectrofotométricas e de fluidez; e aos bolsistas Jonathan Pereira de Oliveira e Paula Gabriela Santos Pereira pelo suporte no estágio final dos trabalhos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

À C.B.E. – Companhia Brasileira de Esterilização - pela irradiação das amostras.

À Empresa Braskem, pelo fornecimento da resina de Polipropileno H-503 (contratipo H-550K, Quattor).

À PHB Industrial S/A, Biocycle®, pelo fornecimento do PHB – Polihidroxibutirato.

À Nature Works LLC, pelo fornecimento do PLA – Poliácido lático Ingeo Bioplymer 3251 D.

À Empresa Minérios Ouro Branco, pelo talco (silicato de magnésio) M-200 (malha 200).

Para nós os grandes homens não são aqueles que resolveram os problemas, mas aqueles que os descobriram.

Albert Schweitzer

DESENVOLVIMENTO DE ESPUMAS PARCIALMENTE BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE BLENDAS DE PP/HMSPP COM POLÍMEROS NATURAIS E SINTÉTICOS

Elizabeth Carvalho Leite Cardoso

RESUMO

Os polímeros são usados em numerosas aplicações e em diferentes segmentos industriais, gerando enormes quantidades de rejeitos no meio ambiente. Entre os vários componentes de resíduos nos aterros sanitários estão os materiais poliméricos, entre eles o Polipropileno que contribuem com 20 a 30% do volume total de resíduos sólidos. Como os materiais poliméricos são imunes à degradação microbiana, permanecem no solo e nos aterros sanitários como um resíduo semipermanente. A preocupação ambiental no sentido de redução de resíduos se voltou para o desenvolvimento de polímeros renováveis para a fabricação de materiais que se decompõem na natureza, entre eles estão às espumas poliméricas biodegradáveis. Os polímeros espumados são considerados materiais do futuro, com um leque abrangente de aplicações; as espumas estruturais, de alta densidade, são usadas principalmente na construção civil, em substituição a metais, madeiras e concreto com a finalidade básica de reduzir custos com materiais. O objetivo deste trabalho foi a incorporação de blendas da matriz polimérica PP/HMSPP com bagaço de cana-de-açúcar, PHB e PLA, na produção de espumas estruturais. A degradação via tratamento térmico, nas temperaturas 100º, 120º e 160º C não foi suficiente para induzir a biodegradabilidade; já a degradação via irradiação gama, nas doses 50, 100, 150, 200 e 500 kGy se mostrou eficaz para indução da biodegradabilidade. As composições com bagaço, irradiadas, também sofreram deterioração superficial, favorecendo a absorção de água, e, consequentemente, uma maior biodegradação.

DEVELOPMENT OF PARTIALLY BIODEGRADABLE FOAMS FROM PP/HMSPP BLENDS WITH NATURAL AND SYNTHETIC POLYMERS

Elizabeth Carvalho Leite Cardoso

ABSTRACT

Polymers are used in various applications and in different industrial areas providing enormous quantities of wastes in environment. Among diverse components of residues in landfills are polymeric materials, including Polypropylene, which contribute with 20 to 30% of total volume of solid residues. As polymeric materials are immune to microbial degradation, they remain in soil and in landfills as a semi-permanent residue. Environmental concerning in litter reduction is being directed to renewable polymers development for manufacturing of polymeric foams. Foamed polymers are considered future materials, with a wide range of applications; high density structural foams are specially used in civil construction, in replacement of metals, woods and concrete with a final purpose of reducing materials costs. At present development, it was possible the incorporation of PP/HMSPP polymeric matrix blends with sugarcane bagasse, PHB and PLA, in structural foams production. Thermal degradation at 100, 120 and 160℃ temperatures was not enough to induce biodegradability. Gamma irradiation degradation, at 50, 100, 150, 200 and 500 kGy showed effective for biodegradability induction. Irradiated bagasse blends suffered surface erosion, in favor of water uptake and consequently, a higher biodegradation in bulk structure.

Sumário

página

1 INTRODUÇÃO.....1

2 OBJETIVO E ORIGINALIDADE DO TEMA 4

2.1 OBJETIVO.....4

2.2 ORIGINALIDADE DO TEMA 4

3 REVISÃO DA LITERATURA.....5

3.1 Polipropileno (PP).....5

3.2 Polipropileno com alta resistência do fundido (HMSPP) 15

3.3 Espumas estruturais.....18

3.4 Polímeros biodegradáveis 24

3.4.1 Polímero Natural: bagaço de cana-de-açúcar.....24

3.4.2 Polímeros Sintéticos: Poli(hidroxibutirato) - PHB e Poli(ácido lático) - PLA 27

3.5 Agentes de compatibilização: anidrido maleico, PVA e glicerol.....32

3.6 Indução à degradabilidade 35

4 MATERIAIS E MÉTODOS.....41

4.1 Materiais.....41

4.1.1 Polipropileno (PP) 41

4.1.2 *High Melt Strength Polypropylene* (HMSPP).....41

4.1.3 Misturas PP / HMSPP, 50% em peso 42

4.1.4 Bagaço de Cana-de-Açúcar 43

4.1.5 Poli(álcool vinílico) - PVA 45

4.1.6 CO_2 – dióxido de carbono 45

4.1.7 Poli(ácido lático) - PLA: 46

4.1.8 Poli(hidroxibutirato) - PHB: 47

4.1.9 Talco 47

4.1.10 Glicerol 48

4.1.11 Anidrido Maleico 48

4.2 Amostras 49

4.2.1 Base: Matriz Polimérica 49

4.2.2 Matriz polimérica com Polímeros Sintéticos (PHB, PLA e PHB/PLA) e Polímero Natural (bagaço de cana-de-açúcar) 49

4.2.3 Matriz polimérica com: Bagaço de cana-de-açúcar, PVA, glicerina, talco e anidrido maleico 50

4.3 Preparação das Amostras 51

4.3.1 Homogeneização 51

4.3.2 Espumagem 53

4.3.3 Degradação Induzida 56

4.3.3.1 Tratamento térmico em estufa 56

4.3.3.2 Tratamento via irradiação gama 56

4.4 Caracterizações.....56

4.4.1 Indice de fluidez (IF).....57

4.4.2 Densidade.....58

4.4.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....58

4.4.4 Teste de indução oxidativa (OIT).....59

4.4.5 Termogravimetria (TG/DTG).....60

4.4.6 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....61

4.4.7 Resistência do fundido (RF).....62

4.4.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....63

4.4.9 Força e alongamento na ruptura.....64

4.4.10 Enterro em solo (SBT).....65

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....67

5.1 Seleção do HMSPP, a ser incorporado com 50% de PP (matriz polimérica) 67

5.2 Caracterização da matriz polimérica.....69

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS COM BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....76

5.3.1 Estudo do tamanho de partícula.....76

5.3.2 Bagaço de cana-de-açúcar, 355 µm.....81

5.3.3 Composições: Matriz polimérica, PVA e bagaço de cana-de-açúcar.....83

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS COM POLÍMEROS SINTÉTICOS:.....92

5.4.1 PHB.....92

5.4.2 PLA 100

5.4.3 PHB / PLA 106

5.5 CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSIÇÕES COM BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COM AGENTES DE COMPATIBILIZAÇÃO: PVA, GLICEROL E ANIDRIDO MALEICO 109

5.6 AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE 117

5.6.1 DEGRADAÇÃO INDUZIDA POR 117

5.6.1.1 Tratamento térmico.....117

5.6.1.2 Irradiação gama.....117

6 CONCLUSÕES.....142

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....145

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1. Propriedades do PP em função da isotaticidade. 14

TABELA 2: Perfil de temperatura usado na homogeneização, com extrusora operando a 100 rpm e matriz circular de 4 mm. 52

TABELA 3: Perfil de temperatura usado na homogeneização, com extrusora operando a 30 rpm, matriz circular de 4 mm e pressão de CO_2 em torno de 30 bar (aproximadamente 30 $kgf.cm^{-2}$). 54

TABELA 4: Seleção de HMSPP para composição da matriz polimérica.....67

TABELA 5: Matrizes poliméricas usadas nas composições com polímeros naturais e sintéticos. 68

TABELA 6: Resumo do comportamento da mistura polimérica e sua espuma no teste de DSC. 71

TABELA 7: Resumo do comportamento da mistura polimérica e espuma no teste de TGA. 72

TABELA 8: DSC e TGA nas composições homogeneizadas de matriz polimérica com 10% de bagaço de cana-de-açúcar, tamanhos de partícula: (a) 150 µm e (b) 355 µm. 77

TABELA 9: DSC e TGA nas composições espumadas de matriz polimérica com 10% de bagaço de cana-de-açúcar, tamanhos de partícula (a) 150 µm e (b) 355 µm. 77

TABELA 10: Índice de variação de massa (%), para os compostos, após 12 meses de enterro em solo. 118

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. Consumo de polipropileno, a nível mundial. 6

FIGURA 2. Disposição espacial dos monômerosao longo da cadeia polimérica. 7

FIGURA 3. Configurações estruturais do PP. 9

FIGURA 4. Representação esquemática da estrutura cristalina mais comum em polímeros semicristalinos [24]. 10

FIGURA 5. Micrografia Óptica do PP, com estruturas esferulíticas visíveis. 10

FIGURA 6. Conformação helicoidal de cadeia, segundo Moore (Moore, E. P. Polypropylene/Handbook; Hanser Gardner, New York, 1996). 11

FIGURA 7. Lamela ou cristalito. 11

FIGURA 8. Representação esquemática da geometria espacial das metilas no plano (a) bc e (b) ab e dos diferentes tipos de células cristalinas do iPP; (c) arranjo cristalino da forma α, (d) arranjo cristalino da forma β, (e) arranjo cristalino da forma γ. As metilas estão localizadas nos vértices dos triângulos[18]. 12

FIGURA 9. Representação esquemática do arranjo cristalino α – γ do iPP, formado pelo empacotamento das cadeias em paralelo e perpendicular[21].....13

FIGURA 10. Mecanismo de irradiação.....17

FIGURA 11. Microscopia óptica da estrutura celular de uma espuma de alta densidade (escala 0,5 mm) [61]. 23

FIGURA 12. Estimativa da produção brasileira de cana para indústria no período de 2006/07 a 2015/16. 26

FIGURA 13. Deposição do bagaço de cana-de-açúcar[69].....27

FIGURA 14. Família dos Poliésteres Biodegradáveis.....28

FIGURA 15.Preparação de amostras de HMSPP.....42

FIGURA 16.Curvas de reologia extensional para misturas PP / HMSPP 43

FIGURA 17. Estrutura do bagaço de cana-de-açúcar.....44

FIGURA 18. Bagaço de cana seco, *in natura* (a) e após submetido à segregação granulométrica, nas peneiras 355µm (b) e 150 µm (c). 44

FIGURA 19. Fórmula estrutural do PVA 45

FIGURA 20. CO_2, como agente físico de sopro[35]. 46

FIGURA 21: Fórmula estrutural do PLA.....46

FIGURA 22. Fórmula estrutural do PHB. 47

FIGURA 23. Fórmula estrutural do talco. 47

FIGURA 24. Fórmula estrutural do glicerol. 48

FIGURA 25. Fórmula estrutural do anidrido maleico.....48

FIGURA 26. Esquema simplificado das principais amostras envolvidas. 50

FIGURA 27. Rosca dupla (a) e extrusora Haake (b).....51

FIGURA 28. Esquema de extrusão.....52

FIGURA 29. Granuladora Primotécnica (a), faca de corte (b) e composição com bagaço homogeneizada (c).....53

FIGURA 30. Foto da extrusora Haake com válvula de pressão (a) e detalhe do manômetro especial utilizado (b). 54

FIGURA 31. Mono-rosca específica para espumagem.....54

FIGURA 32. Espumas cilíndricas estruturais (a), matriz retangular (b) e matriz retangular em operação acoplado a adaptador (c). 55

FIGURA 33. Dispositivo usado na coleta de amostra (a) e amostras com forma retangular (b).....55

FIGURA 34. Fluxograma simplificado da caracterização das amostras. 57

FIGURA 35. Esquema de extrusora acoplada ao equipamento Rheotens 71.97 para medida de Resistência do Fundido.....63

FIGURA 36. Princípio básico do microscópio eletrônico de varredura.....64

FIGURA 37. TexturômetroTA HDI, Stable Microsystems Texture Analyzer.....65

FIGURA 38. Béqueres contendo inóculo com as amostras (a) e armário (b). 66

FIGURA 39. Fusão (a) e Cristalização (b) da matriz polimérica e sua espuma, a partir do DSC. 69

FIGURA 40. Termograma completo da Matriz Polimérica (a) e sua espuma (b). .70

FIGURA 41. Curvas TG (a) e DTG (b) para a Matriz Polimérica e sua espuma. ..72

FIGURA 42. Comportamento mecânico da matriz polimérica e espuma. 73

FIGURA 43. Força (N) para matriz polimérica e espuma. 73

FIGURA 44. Deformação na ruptura para matriz polimérica e espuma. 74

FIGURA 45. Espectros no infravermelho da matriz polimérica e sua espuma.....75

FIGURA 46 – Análise morfológica da espuma da matriz polimérica. 75

FIGURA 47. Fotos do bagaço de cana-de-açúcar após segregação nas peneiras granulométricas: (a) 150 µm e (b) 355 µm. 76

FIGURA 48. Fusão (a) e cristalização (b) dos compostos homogeneizados com 10% de bagaço de cana-de-açúcar nas granulometrias 150 µm e 355 µm, a partir do DSC. 78

FIGURA 49. Fusão e cristalização dos compostos espumados com bagaço de cana-de-açúcar nas granulometrias: 150 µm e355 µm, a partir do DSC. 78

FIGURA 50. Curvas TG (a) e DTG (a) para compostos homogeneizados com bagaço de cana-de-açúcar, nas granulometrias 150 µm e 355 µm. 79

FIGURA 51. Curvas TG(a) e DTG(b) para compostos espumados com bagaço de cana-de-açúcar, nas granulometrias 150 µm e 355 µm. 80

FIGURA 52. Fusão (a) e cristalização (b) a partir do DSC do bagaço de cana-de-açúcar, granulometria 355 µm. 81

FIGURA 53. Curvas TG e DTG para o bagaço de cana-de-açúcar de granulometria 355 µm. 82

FIGURA 54. Espectro no infravermelho do bagaço de cana-de-açúcar 355 µm. .83

FIGURA 55. Curvas de fusão (a) e cristalização (b), a partir do DSC, para o PVA (Poli(álcool vinílico)). 84

FIGURA 56. Curvas TG (a) e DTG (b) para o PVA empregado como agente de compatibilização nas composições com bagaço de cana-de-açúcar. 85

FIGURA 57. Espectro no infravermelho do PVA. 86

FIGURA 58. Curvas de fusão (a) e cristalização (b), a partir do DSC, para as composições com bagaço de cana-de-açúcar. 87

FIGURA 59. Curvas TG (a) e DTG (b) para composições espumadas com bagaço de cana-de-açúcar, compatibilizadas com 10% de PVA. 88

FIGURA 60. Comportamento mecânico das composições espumadas com bagaço de cana-de-açúcar.....89

FIGURA 61. Variação da Força (N) para os compostos espumados com bagaço de cana-de-açúcar. 90

FIGURA 62. Variação da deformação na ruptura (%) para os compostos espumados com bagaço de cana-de-açúcar. 90

FIGURA 63. Espectro no infravermelho dos compostos espumados com bagaço de cana-de-açúcar de 355 µm. 91

FIGURA 64. Micrografias de amostras espumadas de bagaço de cana-de-açúcar, selecionadas aleatoriamente para as composições: 10%, 15%, 30% e 50% em matriz polimérica. 92

FIGURA 65. Curvas de fusão (a) e cristalização (b), a partir do DSC, para o PHB. 93

FIGURA 66. Curvas TG (a) e DTG (b) para o PHB.....93

FIGURA 67. Espectro no infravermelho do PHB.....94

FIGURA 68. Fusão (a) e cristalização (b), a partir do DSC, para os compostos espumados com PHB. 95

FIGURA 69. Curvas TG e DTG para os compostos com PHB.....96

FIGURA 70. Ensaios mecânicos nos compostos com PHB.....97

FIGURA 71. Variação da Força (N) nos compostos espumados com PHB.....97

FIGURA 72. Variação da deformação na ruptura para os compostos espumados com PHB.....98

FIGURA 73. Espectro no infravermelho para os compostos espumados com PHB. 98

FIGURA 74. Micrografias das composições com PHB, nas concentrações: 10, 15, 30 e 50%.....99

FIGURA 75. Curvas de temperatura de fusão (a) e cristalização (b) do PLA. 100

FIGURA 76. Curvas TG (a) e DTG (b) do PLA. 101

FIGURA 77. Espectro no infravermelho do PLA. 101

FIGURA 78. Temperatura de fusão (a) e cristalização (b), a partir do DSC, dos compostos espumados com PLA.....102

FIGURA 79. Curvas TG (a) e DTG (b) dos compostos espumados com PLA. ...103

FIGURA 80. Ensaios mecânicos dos compostos com PLA. 103

FIGURA 81. Variação da Força (N) para os compostos espumados com PLA. .104

FIGURA 82. Variação da deformação na ruptura (%) para os compostos espumados com PLA. 105

FIGURA 83. Espectro no Infravermelho dos compostos espumados com PLA..105

FIGURA 84. Micrografias das composições com PLA, nas concentrações: 10, 15, 30 e 50%. 106

FIGURA 85. Curvas de temperatura de Fusão (a) e Cristalização (b), a partir do DSC, dos compostos espumados com PHB/PLA. 107

FIGURA 86. Curvas TG (a) e DTG (b) para os compostos espumados com PHB/PLA. 108

FIGURA 87. Ensaios mecânicos para os compostos espumados com PHB/PLA. 108

FIGURA 88. Espectro no infravermelho dos compostos espumados com PHB/PLA. 109

FIGURA 89. Curvas de temperatura de fusão (a) e cristalização (b) para as composições espumadas de bagaço de cana-de-açúcar com glicerina. 110

FIGURA 90. Curvas TG (a) e DTG (b) para os compostos espumados de bagaço de cana-de-açúcar e glicerina. 111

FIGURA 91. Ensaios mecânicos para os compostos espumados de bagaço de cana-de-açúcar e glicerina. 112

FIGURA 92. Espectros no infravermelho para compostos espumados de bagaço de cana-de-açúcar e glicerina. 113

FIGURA 93. Curvas de fusão (a) e cristalização (b) para os compostos espumados de bagaço de cana de açúcar, PVA e anidrido maleico. 114

FIGURA 94. Curvas TG (a) e DTG (b) para os compostos espumados de bagaço de cana-de-açúcar, PVA e anidrido maleico. 115

FIGURA 95. Ensaios mecânicos para os compostos espumados de bagaço de cana-de-açúcar, PVA e anidrido maleico. 115

FIGURA 96: Curva espectrofotométrica para os compostos de bagaço de cana-de-açúcar, PVA e anidrido maleico. 116

FIGURA 97: Comportamento mecânico das amostras espumadas com bagaço de cana-de-açúcar, irradiadas nas doses: 0, 50, 100 e 200 kGy, antes do enterro em solo. 119

FIGURA 98. Variação da Força (N) dos compostos espumados de bagaço de cana-de-açúcar, irradiados nas doses: 0, 50, 100, 150 e 200 kGy. 120

FIGURA 99. Variação da deformação na ruptura (%) dos compostos espumados de bagaço de cana-de-açúcar, irradiados nas doses: 0, 50, 100, 150 e 200 kGy. 120

FIGURA 100. Força (N) e respectiva variação dos compostos espumados com PHB, irradiados nas doses: 0, 50, 100, 150 e 200 kGy.....121

FIGURA 101. Deformação (%) e respectiva variação dos compostos espumados com PHB, irradiados nas doses: 0, 50, 100, 150 e 200 kGy. 122

FIGURA 102. Força (N) e respectiva variação dos compostos espumados com PLA, irradiados nas doses: 0, 50, 100, 150 e 200 kGy. 122

FIGURA 103. Deformação (%) e respectiva variação dos compostos espumados com PLA, irradiados nas doses: 0, 50, 100, 150 e 200 kGy. 123

FIGURA 104. Curvas de temperatura de fusão (a) e cristalização (b), a partir do DSC, para compostos espumados com 10% de bagaço de cana-de-açúcar em MP, em função da dose de irradiação: 50, 100, 150 e 200 kGy.....124

FIGURA 105. Curvas de temperatura de fusão (a) e cristalização (b), a partir do DSC, para compostos espumados com 10% de PHB em MP, em função da dose de irradiação: 50, 100, 150 e 200 kGy. 125

FIGURA 106. Curvas de temperatura de fusão (a) e cristalização (b), a partir do DSC, para compostos espumados com 10% de PLA em MP, em função da dose de irradiação: 50, 100, 150 e 200 kGy. 126

FIGURA 107. Espectroscopia no infravermelho para a mistura de amostras espumadas das composições de bagaço de cana-de-açúcar em MP, em função da dose de irradiação: 50, 100, 150, 200 e 500 kGy.....127

FIGURA 108. Espectroscopia no infravermelho para a mistura de amostras espumadas das composições com PHB, em função da dose de irradiação: 50, 100, 150 e 200 kGy.....127

FIGURA 109. Espectroscopia no infravermelho para a mistura de amostras espumadas das composições com PLA, em função da dose de irradiação: 50, 100, 150 e 200 kGy.....128

FIGURA 110. Espectroscopia no Infravermelho para a MP em função da dose de irradiação: 50, 100, 150 e 200 kGy. 128

FIGURA 111. Espectroscopia no Infravermelho para compostos espumados de PLA, não irradiados, após 12 meses enterrados no solo:.....129

FIGURA 112. Espectroscopia no Infravermelho para compostos espumados de bagaço de cana-de-açúcar, não irradiados, após 12 meses enterrados no solo: 130

FIGURA 113. Espectroscopia no infravermelho para compostos espumados de PHB, não irradiados, após 12 meses enterrados no solo: 130

FIGURA 114. Espectroscopia no Infravermelho para compostos espumados de 50% de bagaço em MP + 25% de glicerina, não irradiados, após 12 meses enterrados no solo: 131

FIGURA 115. Espectroscopia no infravermelho para compostos espumados de 50% de bagaço de cana-de-açúcar, contendo 20% PVA, 2% talco e 1% de anidrido maleico, não irradiados, após 12 meses enterrados no solo.....131

FIGURA 116. Espectroscopia no infravermelho para compostos espumados de PHB e PLA, previamente irradiados a 50 kGy, após 12 meses enterrados no solo. 132

FIGURA 117. Espectroscopia no infravermelho para compostos espumados de bagaço, PHB e PLA, previamente irradiados a 50 kGy, após 12 meses enterrados no solo. 133

FIGURA 118. Espectroscopia no infravermelho para compostos espumados de bagaço, PHB e PLA, previamente irradiados a 100 kGy, após 12 meses enterrados no solo. 134

FIGURA 119. Espectroscopia no infravermelho para compostos espumados de PHB e PLA, previamente irradiados a 100 kGy, após 12 meses enterrados no solo. 134

FIGURA 120. Espectroscopia no infravermelho para compostos espumados de PHB/PLA, previamente irradiados a 150 kGy, após 12 meses enterrados no solo. 135

FIGURA 121. Espectroscopia no infravermelho para compostos espumados de PHB e bagaço, previamente irradiados a 150 kGy, após 12 meses enterrados no solo. 136

FIGURA 122. Espectroscopia no infravermelho para compostos espumados de PHB e PLA, previamente irradiados a 150 kGy, após 12 meses enterrados no solo. 137

FIGURA 123. Espectroscopia no infravermelho para compostos espumados de PHB/PLA, previamente irradiados a 200kGy, após 12 meses enterrados no solo. 138

FIGURA 124. Espectroscopia no infravermelho para compostos espumados de PHB e bagaço, previamente irradiados a 200 kGy, após 12 meses enterrados no solo. 138

FIGURA 125. Espectroscopia no infravermelho para compostos espumados de PHB e PLA, previamente irradiados a 200 kGy, após 12 meses enterrados no solo. 139

FIGURA 126. Espectroscopia no infravermelho para compostos espumados de bagaço de cana-de-açúcar, previamente irradiados a 200 kGy, após 12 meses enterrados no solo. 139

FIGURA 127. Espectroscopia no infravermelho para compostos espumados de PHB e MP, previamente irradiados a 500 kGy, após 12 meses enterrados no solo. 140

NOMENCLATURA

µm	Unidade linear: Micron (1µm = 10^{-6}m)
Bar	Unidade de pressão: 1 bar = 14,5 psi
CO_2	Dióxido de carbono
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória
DTG	Termogravimetria derivada
EIV	Espectroscopia no Infravermelho
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier
HDPE	Polietileno de alta densidade
HMSPP	Polipropileno com alta resistência do fundido
IF	Índice de fluidez
IPP	Polipropileno isotático

IR	Infravermelho
J	Joule, unidade de energia
kGy	Unidade de radiação
L/D	Taxa comprimento/diâmetro de extrusora
LSBT	Teste de Laboratório de Enterro em Solo
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mp = Mp = MP	Matriz polimérica
OIT	Tempo de indução oxidativa
PBA	Agente Físico de Sopro
PF	Ponto de fusão
PHB	Poli(hidroxibutirato)
PLA	Poli(ácido lático)
PP	Polipropileno

PP/HMSPP	Matriz polimérica: 50% de PP + 50% HMSPP
PVA	Poli(álcool vinílico)
RF	Resistência do fundido
rpm	Unidade de velocidade: Rotações por minuto
T_c	Temperatura de cristalização
T_{endset}	Temperatura final de degradação térmica
T_f	Temperatura de fusão
TG	Análise termogravimétrica
TGA	Análise Termogravimétrica
T_{onset}	Temperatura inicial de degradação térmica
T_{peak}	Temperatura máxima de degradação térmica
x/y	Taxa de compressão da extrusora
X_{DSC}	Grau de cristalinidade

ΔH_c	Variação de entalpia de cristalização
ΔH_f	Variação de entalpia de fusão
$\Delta H_{teórico}$	Entalpia do PP 100% cristalino
$\Delta T = T_{endset} - T_{onset}$	Intervalo de temperatura onde ocorre a degradação
χ	Cristalinidade

1 INTRODUÇÃO

As espumas estruturais têm um campo de aplicação extenso; são usadas, principalmente, para melhorar a aparência das estruturas ou para reduzir custos dos materiais envolvidos, além de suas aplicações no mercado de construção. A maioria dos termoplásticos pode ser extrudada para a obtenção de espumas estruturais: preferencialmente, as atividades comerciais se concentraram num termoplástico de menor custo, como o Polipropileno (PP)[1].O Polipropileno sofre simultaneamente cisão e reticulação quando submetido à radiação ionizante; ambos fenômenos químicos podem induzir mudanças nas propriedades do polímero que podem favorecer o seu uso em várias aplicações e em processos distintos. O Polipropileno é um dos polímeros de hidrocarbonetos lineares mais usados, a nível mundial; sua versatilidade emerge do fato de que é feito de material petroquímico barato e fácil processamento para obtenção de vários produtos. Sendo assim, a enorme produção e a utilização dos polímeros, em geral, conduz ao acúmulo no meio ambiente, pois não são facilmente degradados por microorganismos, apresentando um sério risco de poluição à flora e à fauna. Estes polímeros são muito bio-resistentes devido ao envolvimento de somente átomos de carbono na cadeia principal, sem grupo funcional hidrolisável. Os plásticos não degradáveis acumulam no meio ambiente numa razão de 25 milhões por ano. Algumas possibilidades têm sido consideradas para minimizar o impacto no meio ambiente causado pelo uso dos polímeros convencionais [2,3,4].

Na transformação de espumas estruturais em biodegradáveis alguns conceitos são fundamentais: Biodegradação: modificação física ou química, causada pela ação de microrganismos, sob certas condições de calor, umidade, luz, oxigênio, nutrientes orgânicos; Biodegradabilidade: capacidade do material se decompor em dióxido de carbono e água, metano ou biomassa, a partir de testes padronizados, num período específico de tempo; Biopolímeros: polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, como cana-de-açúcar; Polímeros biodegradáveis:

polímeros nos quais a degradação resulta da ação de microrganismos de ocorrência natural como bactérias, fungos e algas, podendo ser consumidos em semanas ou meses sob condições favoráveis de biodegradação [2],[3],[4].

Muitas possibilidades foram consideradas para minimizar o impacto ambiental causado por polímeros convencionais, pela degradação física, química ou biológica, sob diferentes condições. Os fatores que aceleram a degradação dos polímeros podem ser resumidos em: cadeia principal mais hidrofílica, grupos mais hidrofílicos nas extremidades da cadeia principal, grupos mais reativos na cadeia principal, menor cristalinidade e maior porosidade[3]. Os produtos de oxidação das poliolefinas são biodegradáveis, pois as suas massas molares são reduzidas, devido à incorporação de grupos polares, contendo oxigênio, tais como ácidos, álcoois e cetonas. A degradabilidade dos polímeros é uma característica crítica em função de suas aplicações. A biodegradabilidade dos polímeros está relacionada, geralmente, ao ataque de micro-organismos; o processo é governado por diferentes fatores, como características do polímero, tipo de organismo e natureza do pré tratamento. Devido à insolubilidade na água e tamanho molecular dos polímeros, os micro-organismos não são capazes de atacá-los diretamente nas células para atuarem como fonte de carbono e energia. Entretanto, os micro-organismos eliminam enzimas extracelulares que despolimerizam os polímeros na área externa de suas células. Se os produtos obtidos forem solúveis na água e reduzirem suficientemente a massa molar, eles podem ser transportados para as células microbiais e inseridos nas vias metabólicas. Os produtos finais do processo são: água, dióxido de carbono e metano (para a degradação anaeróbica).[5], [6], [7].

A progressão da biodegradação pode ser efetuada com ou sem enzimas. Dois tipos de biodegradação geral sem enzimas consistem na erosão superficial e no total da estrutura. Todos os polímeros degradáveis compartilham a propriedade de degradação superficial; degradação ou erosão são parâmetros decisivos dos materiais biodegradáveis. Assim, outro modo de classificar polímeros degradáveis é usar uma distinção entre a degradação superficial e a degradação de todo o conjunto. Na fase inicial de degradação, a amostra biodegradável é penetrada pela água, que rompe as

ligações químicas e converte a cadeia longa dos polímeros em cadeias menores; este processo é chamado de hidrólise.

Muitos indicadores diferentes durante a degradação foram propostos, tais como, perda de peso molecular, perda de peso da amostra e mudanças na geometria; estes parâmetros não se alteram na mesma proporção. Portanto, a taxa de degradação de diferentes polímeros é diferente. Os fatores que controlam a taxa de degradação incluem a cristalinidade ou a microestrutura, o peso molecular e a hidrofobicidade [9,10].

Os materiais biodegradáveis podem ser originados de recursos naturais ou matérias primas como amido, milho, bagaço de cana de açúcar ou até mesmo petróleo[11].

O tema biodegradação é frequentemente relacionado à ecologia, abordagens ambientais ou materiais biomédicos, envolvido com produtos ambientalmente amigáveis, capazes de se decompor em elementos naturais. Durante os últimos anos o mercado de materiais biodegradáveis tem crescido rapidamente. As palavras: biodegradável ou biodegradação foram empregadas pela primeira vez num texto biológico de 1961, para descrever um material capaz de se dividir em componentes básicos, tais como carbono, oxigênio e hidrogênio.

Os polímeros biodegradáveis possuem algumas propriedades que merecem destaque: em primeiro lugar, devem ser não tóxicos e em segundo lugar, devem ser capazes de manter uma boa integridade mecânica até a sua degradação. Além disso, devem ser capazes de controlar as taxas de biodegradação.

2 OBJETIVO E ORIGINALIDADE DO TEMA

2.1 OBJETIVO

Estudo de espumas estruturais[8],[9],[10] (densidade aproximada de 500 kg/m^3), à base de PP/HMSPP, compatibilizadas com polímeros naturais e sintéticos, em concentrações 10, 15, 30 e 50%, submetidas ou não a tratamento térmico e irradiação gama, para transformá-las em espumas parcialmente biodegradáveis**.**

2.2 ORIGINALIDADE DO TEMA

No presente trabalho a contribuição de originalidade reside primeiramente na compatibilização/miscibilidade das espumas estruturais e recicláveis com polímeros naturais e sintéticos. Deve ser enfatizado que o Polipropileno é um termoplástico não biodegradável[7] e que não existem estudos visando sua biodegradação parcial, tanto com polímeros naturais, como com polímeros sintéticos. Além disso, as espumas estruturais usadas neste desenvolvimento já tiveram sua originalidade ratificada na dissertação preparada para o mestrado, com base na obtenção de espumas poliméricas de blendas 50% de polipropileno (PP) e polipropileno com alta resistência do fundido (HMSPP)**,** em extrusoras de pequeno porte.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Polipropileno (PP)

O homopolímero PP é o resultado da polimerização das moléculas do monômero propileno $CH_2 = CHCH_3$. Em 1953, Ziegler descobriu que o PP podia ser preparado como uma mistura de sais de metais e sais de metais de transição (Busico e Cipullo (1997))[11].Giulio Natta deu continuidade na preparação de polipropileno, usando o catalisador Ziegler e foi capaz de obter e caracterizar o polipropileno isotático via fracionamento (Salamone (1996))[12]. In 1957 o polipropileno foi obtido comercialmente (Karger-Kocsis (1995))[13]. Desde então, têm ocorrido grandes desenvolvimentos na produção e aplicações do PP. O produto polimérico do catalisador (catalisadores Ziegler-Natta) aumentou de 0,8 kg/(grama de catalisador) para mais de 100 kg/(grama de catalisador), juntamente com um aumento significativo na isotaticidade, durante quatro gerações do sistema catalisador Ziegler-Natta (Chadwick (2002))[14].

Usualmente, o termo polipropileno significa polipropileno isotático obtido a partir do catalisador Ziegler-Natta.

A produção mundial de polipropileno é estimada em 33 milhões de toneladas (site Bioplastic-News,03 de outubro de 2009)[15]. No período 2009-2010, a demanda mundial para as resinas de polipropileno aumentou 6,8%. Apesar da esperada recuperação da economia e crescimento sustentável a nível mundial, apenas poucas regiões têm mostrado um forte crescimento: na América do Norte as vendas aumentaram aproximadamente 9,2% enquanto que na Europa, 4,0% e no Japão, 9,8%. O crescimento em 2010, na China foi 5,7%, baseado no forte crescimento em 2009 em relação a 2008. Os Estados Unidos e a China representam agora mais de 12% e 26,6%, respectivamente, do consumo mundial de polipropileno; aproximadamente três vezes o consumo do Japão e da Alemanha. Na FIGURA 1 está representado o consumo mundial das resinas de polipropileno.

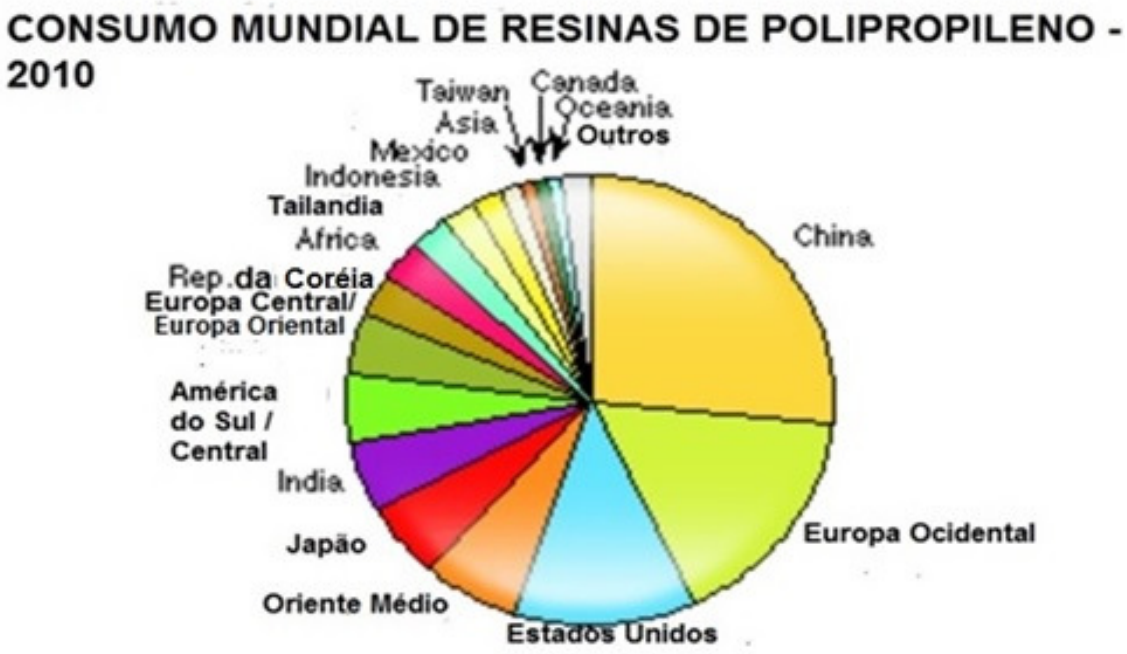


FIGURA 1. Consumo de polipropileno, a nível mundial[16].

Bens duráveis na indústria automotiva, eletrodomésticos e tapetes já contabilizam aproximadamente 50% das aplicações do PP nas áreas industrializadas do mundo. O consumo nestes mercados é dependente dos ciclos econômicos e do poder de compra do consumidor. A embalagem é outro grande mercado do PP e é, frequentemente, considerada à prova de recessão, quando comparada com outros usos do PP, com relação a uma demanda segura.

Após a descoberta da polimerização estereoespecífica (*polimerização na qual um polímero tático é formado*) foi possível a produção de PP isotático (iPP ou simplesmente PP).

Quanto à disposição espacial dos monômeros (do grego *mono* um e *meros* parte, pequena molécula que pode ligar-se a outros monômeros formando moléculas maiores denominadas polímeros), alguns polímeros se classificam em: isotáticos, sindiotáticos e atáticos.

A taticidade é o ordenamento, de maneira organizada, da sequência de unidades configuracionais repetitivas na cadeia principal de uma molécula de polímero. Nos polímeros isotáticos, os monômeros distribuem-se ao longo da cadeia de tal modo que unidades sucessivas, após rotação e translação, podem ser exatamente superpostas. Nos polímeros sindiotáticos a rotação e translação de uma unidade monomérica, em relação à seguinte, reproduzem a imagem especular desta última.

Nos polímeros atáticos, as unidades monoméricas (X) dispõem-se ao longo da cadeia polimérica de maneira aleatória, conforme pode ser visualizado na FIG. 2.

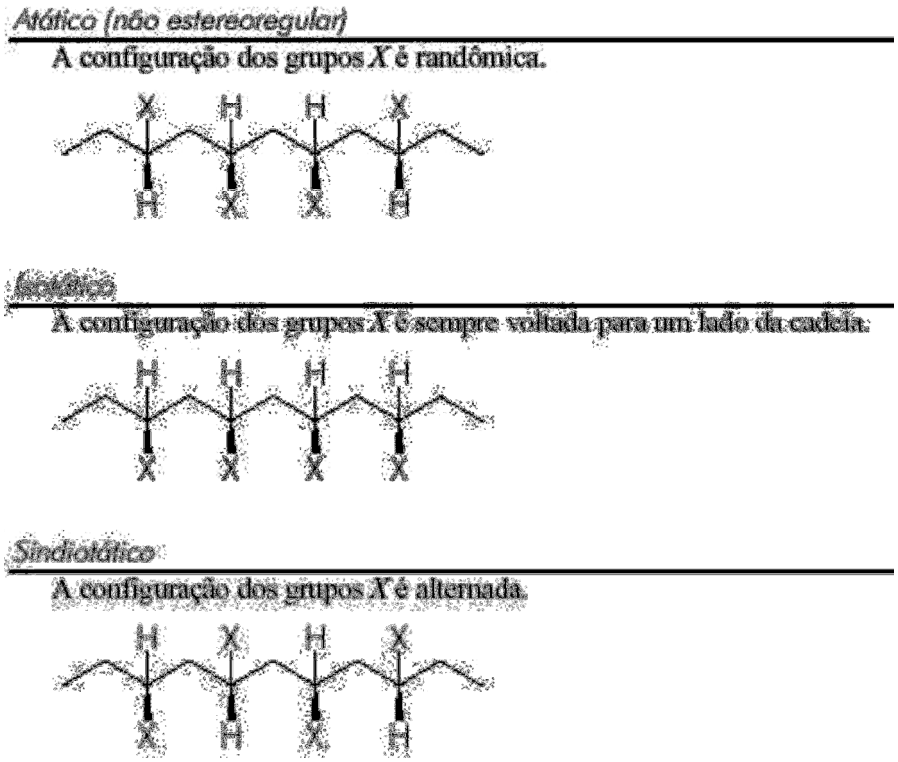


FIGURA 2. Disposição espacial dos monômerosao longo da cadeia polimérica.

O Polipropileno (PP) pertence à família das poliolefinas e é obtido pela polimerização do monômero propileno utilizando-se sistemas catalíticos estéreoespecíficos. Foi polimerizado pela primeira vez em 1954, por Natta, porém sua aplicação industrial e a viabilidade de sua produção, em larga escala, tornaram-se

possíveis somente a partir de 1957 com o desenvolvimento dos catalisadores Ziegler-Natta, que permitem a obtenção do polipropileno estereorregular (configuração isotática)[17, 18].

A estereoquímica dos polímeros de propileno, estudada por Natta ,definiu três estruturas possíveis para o polipropileno, de acordo com a localização dos grupos metilas pendentes na cadeia principal do polímero:

- O polipropileno isotático: moléculas nas quais os grupos metila têm a mesma estereoquímica, como resultado de todas as inserções idênticas do monômero de propileno.
- O polipropileno sindiotático: produzido pela estereoquímica alternada e regular da inserção do monômero, resultando nas localizações alternadas dos grupos metila pendentes;
- O polipropileno atático, não cristalino, resultado da inserção de monômero não estéreo-específico e localização aleatória do grupo metila pendentes.

A cristalinidade no polipropileno é determinada pela posição dos grupos metila (CH_3). Na FIG. 3 estão representadas as configurações estruturais do PP.

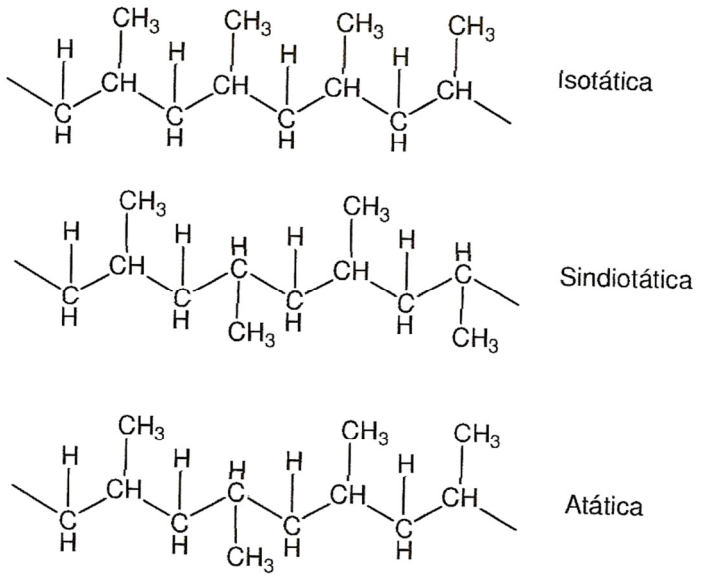


FIGURA 3. Configurações estruturais do PP.

A cristalinidade do iPP varia, em média, de 30 a 65%, e essa variação depende da cinética de cristalização, massa molar, distribuição da massa molar, presença de aditivos, grau de orientação molecular e do efeito de cisalhamento na indução de cristalização [21, 19].

Um polímero semicristalino cristalizado a partir do estado fundido, geralmente, forma supra-estruturas tridimensionais, conhecidas como esferulitos, com dimensões milimétricas, que são constituídos por vários conjuntos de fibrilas, com orientação radial em relação ao núcleo do esferulito. As fibrilas, que tem dimensões micrométricas, por sua vez, são constituídas por conjuntos de lamelas cristalinas organizadas. As lamelas com aproximadamente 5 a 20 nm de espessura são formadas por cadeias poliméricas dobradas. A FIG.4 mostra a representação esquemática desta relação [20] e a FIG. 5 apresenta estruturas esferulíticas obtidas para o PP.

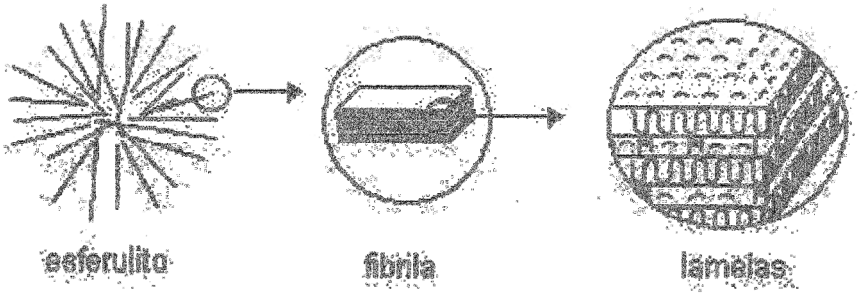


FIGURA 4. Representação esquemática da estrutura cristalina mais comum em polímeros semicristalinos[24].

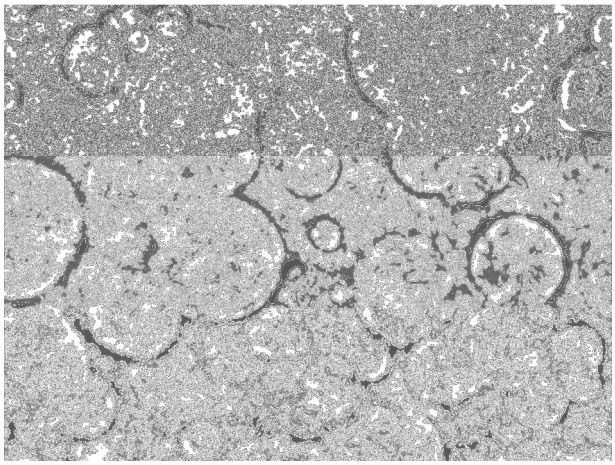


FIGURA 5. Micrografia Óptica do PP, com estruturas esferulíticas visíveis[21].

É amplamente reconhecido o fato da existência de diversas formas morfológicas de polipropileno isotático, caracterizando-se como um composto com características polimórficas, i.e., apresenta três formas cristalinas: **α, β** e **γ.** A estrutura cristalina predominante é a **α** e, em menor quantidade, **β** e **γ**. A estrutura cristalina α apresenta conformação helicoidal de cadeia, visualizada na FIG. 6[18].

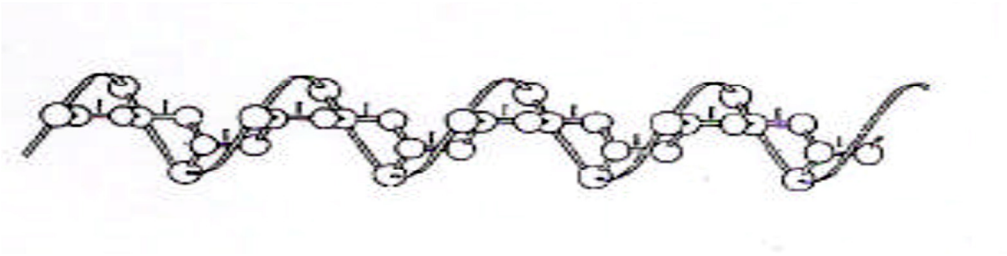


FIGURA 6. Conformação helicoidal de cadeia, segundo Moore (Moore, E. P. Polypropylene/Handbook; Hanser Gardner, New York, 1996).

Estas cadeias costumam distribuir-se de tal modo que se dobram sobre si mesmas, para formar lamelas, formando uma estrutura condensada. Este comportamento pode ser visto na FIG. 7, a partir de uma generalização de modelo para o polipropileno isotático.

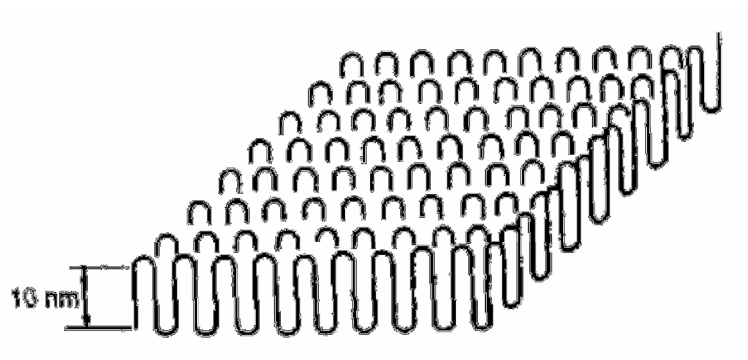


FIGURA 7. Lamela ou cristalito[22].

Além das 3 formas cristalinas: α, β e γ, o iPP também pode apresentar uma forma esmética. A forma esmética do iPP é obtida pelo rápido resfriamento do polímero fundido a baixas temperaturas. Esta forma consiste de moléculas com conformações em hélices.

A FIG. 8 mostra as representações esquemáticas do iPP com conformação hélice no plano bc e ab. O triângulo representa a disposição espacial das metilas vista pela extremidade das cadeias com conformação hélice.

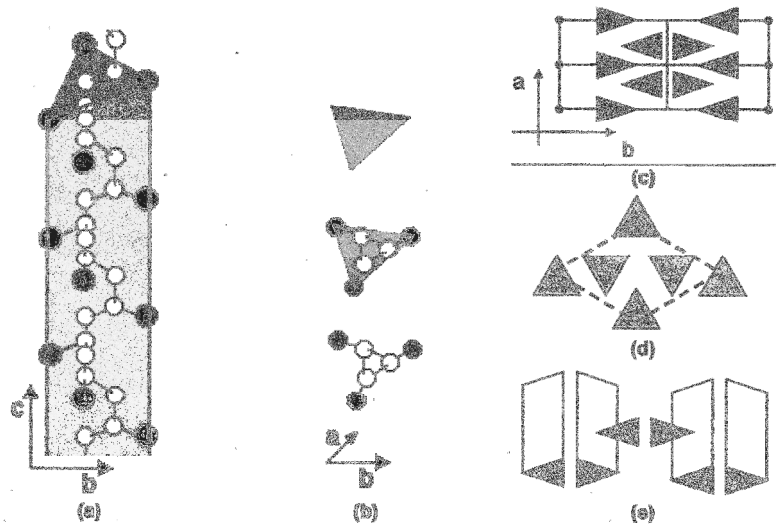


FIGURA 8. Representação esquemática da geometria espacial das metilas no plano (a) bc e (b) ab e dos diferentes tipos de células cristalinas do iPP; (c) arranjo cristalino da forma α, (d) arranjo cristalino da forma β, (e) arranjo cristalino da forma γ. As metilas estão localizadas nos vértices dos triângulos[18].

A forma α (Fig. 8 c) é termodinamicamente mais estável e, também, mais comum em iPP[23]. A unidade celular é monoclínica e contem 12 unidades monoméricas; a densidade apresenta valores variados: para o material 100% amorfo, ρ_a = 0,850 g/cm^3 a 0,855 g/cm^3 e, para o material 100% cristalino, ρ_c = 0,936 g/cm^3 a 0,946 g/cm^3. O ponto de fusão de um PP isotático, de alto peso molecular, na fase α, se encontra em uma faixa bastante larga que varia de 180 a 220° C. A entalpia de fusão do iPP é ΔH_f = 209 kJ kg^{-1} e a temperatura de transição vítrea é ao redor de -3,2 ^{o} C.

A forma β (Fig. 8 d), meta-estável em relação à fase α, não obedece às regras da cristalografia clássica que postula a equivalência estrutural ou simetria [24, 25, 26]; é comumente encontrada na literatura como unidade celular hexagonal com dimensões a = b = 11,0 Aº e c = 6,5 Aº.

Sob condições normais de cristalização a forma α predomina e a forma β ocorre esporadicamente [27] e pode ser obtida pelo rápido resfriamento do iPP entre 100 e 130 ^{o} C, a partir do estado fundido. As duas estruturas podem coexistir numa mesma espécie, mas cada esferulito é constituído por apenas um tipo de forma cristalina, por isso as duas formas também são denominadas de fase α e fase β. O recozimento (ou *annealing*) a 170° C de β-iPP moldado por injeção induz a transformação da forma β para a forma α.

Na análise de DSC, o iPP pode apresentar 2 picos de fusão: um em torno de 152° C, relacionado à estrutura cristalina β e o outro em torno de 167° C, relacionado à estrutura cristalina α.

A forma γ (Fig. 8 e) tem célula unitária triclínica formada pelo empacotamento de cadeias em hélices perpendiculares [28]. Esta estrutura pode ser obtida durante a cristalização do iPP sob alta pressão e o aquecimento do γ-iPP também promove a transformação para α–iPP[29] . Normalmente a estrutura γ não forma uma fase diferente, como a estrutura α e β, mas co-cristaliza dentro da fase α, na qual a estrutura α apresenta terminações com empacotamento similar à estrutura γ [30]. A representação esquemática da estrutura α – γ está apresentada na FIG. 9.

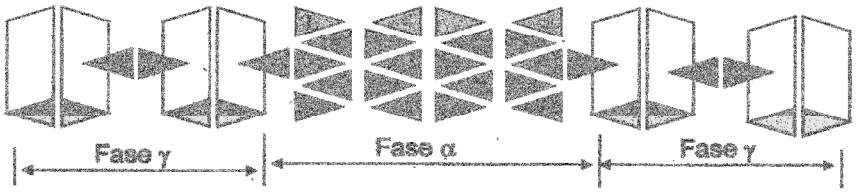


FIGURA 9. Representação esquemática do arranjo cristalino α – γ do iPP, formado pelo empacotamento das cadeias em paralelo e perpendicular[21].

O iPP é uma configuração estrutural de interesse comercial. Esta configuração pode variar o grau de isotaticidade e em consequência, suas propriedades físicas e

químicas. Na TAB. 1 estão apresentadas algumas propriedades do PP em função da isotaticidade de 80%.

TABELA 1. Propriedades do PP em função da isotaticidade[30].

Propriedades \ Grau de isotaticidade	100%	90%	80%	60%	40%
T_m (°C)	171	169	167	165	162
T_g (°C)			-17		
Densidade (g cm^{-3})			0,90 – 0,91		
Constante dielétrica a 1 kHz			2,2 – 2,3		
Elongação (%)			$3x10^{-4}$ – $1x10^{-3}$		
Modulo flexão (n mm^{-2})			1172		
Dureza Shore D			70 – 80		
Condutividade térmica (W m^{-1} k^{-1})			11,7		

T_m: temperatura de fusão; T_g: temperatura de transição vítrea.

As principais características do iPP são: baixo custo, elevada resistência química e a solventes, fácil moldagem, alta resistência à fratura por flexão ou fadiga, boa resistência ao impacto, acima de 15° C e boa estabilidade térmica. É sensível à luz ultravioleta e a agentes de oxidação, sofrendo decomposição com grande facilidade [34].

3.2 Polipropileno com alta resistência do fundido (HMSPP)

O PP é um termoplástico semicristalino e predominantemente, um polímero isotático, que degrada e reticula simultaneamente quando irradiado. O PP apresenta uma baixa resistência do fundido, no fluxo de cisalhamento livre, o que traz muitas dificuldades nas suas aplicações, principalmente no que se refere à produção de espumas[35].

Durante o processamento, o PP não oferece resistência ao estiramento, quando o material fundido é alongado, o que resulta em rupturas indevidas, falta de homogeneidade dimensional, defeitos visíveis e, portanto, impossibilidade de atingir o resultado esperado [25,31, 32, 33,34, 35, 36, 37, 38].

Uma das limitações de uso para o PP consiste nas suas propriedades reológicas insatisfatórias. A irradiação sob diferentes atmosferas visa induzir a predominância de um dos efeitos para se conseguir modificações na sua morfologia, que levem a melhorias das suas propriedades reológicas; daí, a utilização de atmosferas oxidativa, inerte ou reativa. A irradiação cria radicais livres, que frequentemente reagirão de várias maneiras. Os radicais livres podem se recombinar, formando as redes; o grau de reticulação depende, principalmente, do tipo de polímero e da dose de irradiação. Um dos benefícios de usar a radiação para a reticulação é de que o grau de reticulação pode ser facilmente controlado pela quantidade da dose. As modificações nos polímeros consistem na reticulação, enxertia, degradação (com cisão da cadeia e redução de peso molecular), formação de duplas ligações e liberação de produtos voláteis (como H_2 no PE, HCl no PVC, etc.). Estas modificações dependem de vários fatores, tais como: tipo de polímero, morfologia, presença de aditivos, atmosfera em que se realiza a irradiação, entre outros. A irradiação do PP em ar provoca preferencialmente a sua degradação, com diminuição do peso molecular. Esta degradação ocorre como cisão de moléculas atadoras e emaranhados preferencialmente na região amorfa do polímero, que é mais permeável ao oxigênio, e por ataque na superfície dos cristais [39].

Reologia: A palavra reologia vem do grego *rheo*= fluxo *logos*= estudo, sendo sugerido pela primeira vez por Bingham e Crawford, para descrever o fluxo, no caso de materiais líquidos e deformação, no caso de materiais sólidos[40]. Este é o ramo da Físicaque estuda a viscosidade, plasticidade, elasticidade e o escoamento da matéria, ou seja, um estudo das mudanças na forma e no fluxo de um material, englobando todas estas variantes. É, portanto, a ciência responsável pelos estudos do fluxo e deformações decorrentes deste fluxo, envolvendo o atrito do fluido.

A reologia procura racionalizar a deformação da matéria e o fluxo resultante. Os materiais poliméricos apresentam, simultaneamente, propriedades de sólidos e líquidos. Esta propriedade é conhecida como viscoelasticidade e é inerente aos materiais de elevada massa molar, não cristalinos ou parcialmente cristalinos. A técnica que utiliza ensaios destinados a estudar e medir propriedades reológicas é chamada Reometria.

Esteatrito ocorre internamente no material, onde uma camada de fluido possui certa resistência ao se deslocar sobre a outra. Tudo isto envolve uma complexidade de fatores, tais como, tamanho e geometria de cadeia. Enquanto os solventes possuem uma viscosidade desprezível, as resinas possuem uma viscosidade elevada, devido ao tamanho da cadeia polimerizada. Ambos são compostos orgânicos, mas seus comportamentos são totalmente diferentes***.***

A fim de conferir uma maior Resistência do Fundido ao PP,uma longa ramificação é anexada à cadeia principal; com base na patente *US 2004/0171712 A1, Sep.2, 2004*, *Ademar B. Lugão et al* [36] procedeu a irradiação ionizante (gama) do PP, índice de fluidez 3,5 g/10 minutos, dose de 12,5 kGy, na presença de uma atmosfera reativa (acetileno). A concentração de oxigênio foi mantida no menor nível possível, a fim de minimizar o efeito da degradação, com a consequente cisão de cadeia. Os polímeros estão sempre sujeitos às reações de degradação oxidativa imediatamente após terem sido produzidos; entretanto, as reações degradativas não devem ser suprimidas, mas sim controladas, pois as reações oxidativas são a base da degradabilidade dos polímeros e favorecem a biodegradabilidade.

Na FIG. 10, mecanismo de irradiação do polímero: num primeiro passo do tratamento – recombinação – o material irradiado é mantido durante certo período de tempo para formar quantidades substanciais de reticulações e ramificações de cadeia longa. Num segundo passo do tratamento – terminação – o material irradiado é tratado numa temperatura próxima à de cristalização, a fim de desativar todos os radicais livres presentes.

Na FIG. 10, as etapas “a” e “b” compreendem a iniciação e a etapa c, a propagação; “d” representa a sequência de reações que ocorrem quando da irradiação do monômero, para formar o homopolímero.

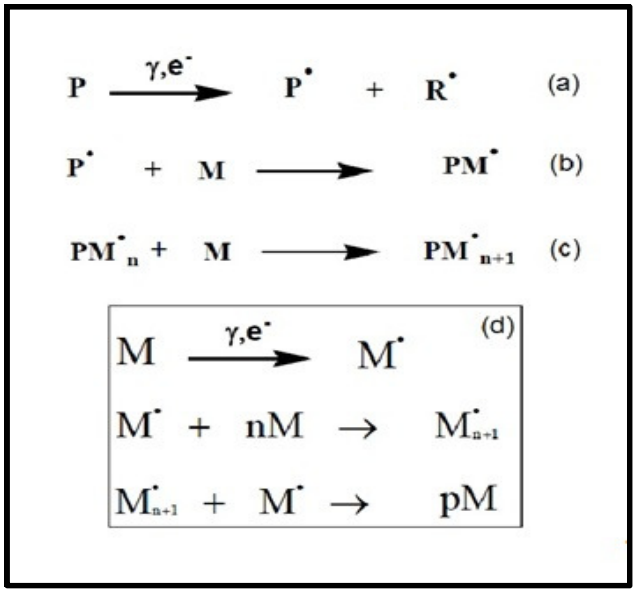


FIGURA 10. Mecanismo de irradiação

Na FIG.10, P representa o polímero, Pº o radical polimérico, Rº um possível radical menor, M um monômero e $Mº_{n+1}$, PMº e $PMº_{n+1,}$ e radicais em crescimento. A terminação ocorre quando dois radicais próximos se combinam, interrompendo a propagação [9,41,42].

3.3 Espumas estruturais

Os polímeros espumados são materiais do futuro: estão cada vez mais sendo considerados como compostos verdes, devido às suas características interessantes de baixo consumo de materiais para sua produção. As espumas estruturais encontram suas principais aplicações na indústria automotiva, em embalagens de equipamentos pesados e na construção civil, onde podem substituir madeiras, metais e concreto.

As espumas plásticas consistem de, pelo menos, duas fases: uma matriz polimérica sólida e uma fase gasosa derivada do agente de sopro. O tipo de método de espumagem e a combinação do agente de sopro e da base polimérica determinam a densidade e a aplicação da espuma.

A extrusão de espumas de poliolefinas passou por uma revolução tecnológica, quando os produtores de espumas foram obrigados a trocar todos os sistemas de expansão que empregavam gases refrigerantes clorados. Até o surgimento do HMSPP no mercado, só se produzia espuma de baixa densidade a partir do PEBD (polietileno de baixa densidade), pois este polímero possui estrutura ramificada com excelentes propriedades reológicas. No processamento do PP, o fabricante enfrentava dificuldades relacionadas com a baixa estabilidade da bolha, crescimento descontrolado e coalescência, produzindo espumas de alta densidade, na faixa de 600 a700 $kg.m^{-3}$, mas com células abertas, impedindo as aplicações como espumas estruturais [35].

Ladney Jr, na patente 4,185,060 [43], relata a fabricação de espumas estruturais, pelo processo de extrusão. As composições podem conter várias misturas de resinas termoplásticas e agentes de sopro, gasosos, líquidos ou sólidos, termicamente decompostos para gerar um gás. *Ladney* recomenda o uso de uma extrusora mono-rosca de razão L/D = 20/1 e enfatiza que quanto maior a razão L/D, melhor será a mistura, em prol da uniformidade da espuma produzida.

De acordo com *Jaakko I. Raukoka*[44]: para a produção de tubos e filmes espumados a partir de misturas PP/HMSPP, as condições de extrusão envolvem:

temperatura, pressão e controle do fluxo do material viscoelástico. As propriedades fundamentais dos materiais extrudados (PP, HMSPP, PP / HMSPP e incorporações com talco), definidas a partir das medidas reológicas, se constituem na base dos estudos de espumagem via extrusão. As deficiências inerentes ao Polipropileno foram sanadas empregando um Polipropileno com maior resistência do fundido.

Haas et al [45] apresentam um processo para a produção de espuma de PP, a partir de misturas de PP / HMSPP e um agente físico de sopro, no qual a mistura do fundido, na saída da matriz, não deve ter uma temperatura superior a 190℃, com a resistência do fundido na faixa de 25 a 60cN, sob pressão adequada para evitar a espumagem precoce. Após passar pela matriz, a mistura, exposta à pressão atmosférica e sob a ação do agente de sopro, expande, formando mais de 70% de células fechadas, numa espessura na faixa 0,05 a0,25 mm. Informações básicas sobre: temperatura de transição α; espuma de célula pequena; célula fechada; temperatura de operação; temperatura de saída e pressão de saída; solução ou mistura do fundido; polímero puro; densidade da espuma; redução da densidade; polidispersão; uniformidade; esfericidade; matriz polimérica; olefina α; velocidade máxima de estiramento (*total draw ratio*). Também são detalhados os testes convencionais de controle de qualidade das espumas, tais como: densidade, tamanho de célula e propriedades mecânicas.

Parketetal[46] descrevem um processo para a obtenção de uma chapa de espuma de polipropileno rígido ou semi-rígido, termoformável, obtida pela extrusão de uma mistura entre um agente nucleante, um agente físico de sopro e uma resina de PP, com alta resistência e extensibilidade do fundido (HMSPP). Agentes nucleantes que influenciam o tamanho e a homogeneidade das células da placa espumada: mistura ácido cítrico/bicarbonato de sódio, talco e dióxido de titânio, numa concentração ≤ a 1%. Os agentes físicos usados para controlar a densidade da espuma são: butano, isopentano, hidrocarbonetos clorados, clorofluorocarbonetos, nitrogênio, dióxido de carbono e outros gases inertes, numa concentração de 2 a 15%. Além dos testes convencionais são citados: densidade aparente e espessura, no controle de qualidade das chapas produzidas.

Reimers et Berti[47]estabelecem um método para melhorar a solubilidade dos agentes de sopro em polímeros, pela seleção de aditivos e processo específico para a formação de espumas poliméricas.

Afirmam também que os agentes de sopro podem ser combinados com aditivos para modificar a permeação do agente de sopro através da matriz polimérica, a fim de melhorar a propriedade isolante da espuma, agindo como agentes compatibilizantes. Para as espumas de polipropileno são recomendados aditivos que contenham ligações múltiplas de éter ou grupos hidroxílicos, tais como éter poliglicólico, poliglicol ou poliglicerol.

Park et al [48] apresentam uma espuma de polipropileno com até 80% de células fechadas e característica de espumabilidade inferior a 1,8, ressaltando que a resina de polipropileno usada deve possuir um índice de fluidez inferior a 10 g(10 min)$^{-1}$, a 230º C. As espumas obtidas por este processo têm excelentes propriedades de amortecimento a baixas densidades (inferior a 0,08 g.cm^{-3}), amplamente usadas na área de embalagens. Ênfase especial é dada à avaliação das propriedades reológicas dos materiais envolvidos no processo, como pigmentos, antioxidantes, absorvedores de UV, retardantes de chama, facilitadores de processamento. O uso de agentes nucleantes, como talco, argila, carbonato de cálcio, sílica, sulfato de bário, diatomita é opcional, em proporções recomendadas na faixa de 0,1 – 3 partes por peso da resina de PP. Embora de uso opcional, é ressaltado nesta patente que o agente nucleante serve para controlar a dispersão e o tamanho da célula. São também relacionados diversos métodos para o controle de qualidade das espumas de PP de célula fechada e de baixa densidade.

Park et al[49] estudaram a nucleação e o crescimento inicial da célula do polipropileno linear e ramificado, usando CO_2ouisopentano como agentes de sopro na extrusão. Descobriram que a densidade da célula aumentou em função de ambos e que a pressão de processamento mostrou-se sensível usando o CO_2. A morfologia da célula foi diferente em função dos dois tipos de PP usados. O fenômeno da coalescência da célula no PP linear foi maior, quando comparado com o PP ramificado. A maior parte das células

nas espumas de PP ramificado era fechada enquanto que nas espumas obtidas de PP linear, as células eram abertas. Os resultados experimentais indicaram que a estrutura ramificada desempenhou um papel importante na determinação da morfologia da célula através de seus efeitos sobre a resistência do fundido e/ou elasticidade do fundido.

Naguib et al[50] elucidam os efeitos da densidade da célula no comportamento de expansão de volume das espumas de PP obtidas com o agente de sopro butano durante a extrusão. A densidade da célula foi controlada variando o teor de talco e a expansão da espuma foi observada mantendo um teor fixo de agente de sopro, ao variar as temperaturas do fundido e da matriz. Quando o teor de talco aumentou, a curva de expansão inclinou-se em direção à menor temperatura, evidência de que as espumas expandidas com um maior teor de talco foram mais suscetíveis à perda de gás em temperaturas elevadas. A temperatura ótima para maximizar a expansão foi reduzida em prol de uma maior concentração de talco.

Pieter Spitael e Christopher W. Macosko[51] avaliaram a viscosidade extensional de diversos polímeros à base de polipropileno e suas misturas; também, estudaram a extrusão destas blendas, usando dióxido de carbono como agente de sopro. A viscosidade uniaxial extensional foi quantificada e a espuma caracterizada por densidade aparente, tamanho de célula e concentração de células. O polímero linear não apresentou nenhum "endurecimento por tensão" *(strain hardening)* enquanto que os polímeros ramificados mostraram um pronunciado *strain hardening*. O *strain hardening* evita a coalescência da célula e conduz a maiores concentrações de células, enquanto que os polímeros ramificados possuem uma menor concentração de células em relação aos polímeros lineares. Mesmo assim, a partir de blendas PP linear / PP ramificado, foi obtida uma concentração de células superior à dos polímeros no estado puro; isto indica que mesmo pequenas quantidades de PP ramificado misturadas no PP linear podem melhorar o processo de espumagem. Os polímeros de PP foram espumados com o agente de sopro CO_2, na faixa de concentração de 4,2 a 5,2%, em peso, usando 0,5% de talco, como agente nucleante.

M. H. Wagner et al[52] informaram que num experimento Rheotens, a força tênsil necessária para a elongação de um filamento extrudado é medida em função da taxa de estiramento (*draw ratio*). As curvas Rheotens se aplicam a fundidos de polímeros termo-reologicamente simples e são invariáveis com relação às alterações de temperatura do fundido; de forma idêntica, se aplicam para os fundidos de polímeros com diferentes massas molares médias, mas com semelhante distribuição de massa molar e estrutura de ramificação.

Zhijuan Xu et al[53]estudaram o processo de espumagem via extrusão do PP de baixa densidade numa extrusora mono-rosca. Foram investigados os efeitos de cinco variáveis durante a expansão de volume e na morfologia celular. Foram usados: três tipos de PP com diferentes índices de fluidez, dois tipos de agente químico de sopro, métodos de modificação de reticulação e de mistura, dois parâmetros operacionais (velocidade do parafuso e temperatura da matriz) e morfologia da matriz. Os resultados experimentais provaram que: quanto menor o Índice de Fluidez (0,45 a10 g(10 min)$^{-1}$) melhor o PP espumado; o uso de azodicarbonamida como agente de sopro (método químico de espumagem) favorece a obtenção de espumas de PP com maior volume de expansão. A resistência do fundido pode ser otimizada, na obtenção de espumas de PP de baixa densidade, pela adição controlada de agentes de reticulação ou de agentes de mistura adequados. Baixas temperaturas na matriz (cerca de 155°C) e altas velocidades do parafuso (de 16 a 48 rpm) mostraram-se benéficas à espumagem. A alta pressão na matriz, até um determinado nível, pode favorecer a produção de espumas de baixa densidade.

Bambara, John D et al[54] desenvolveram espumas poliméricas a partir de HMSPP misturado com um copolímero e/ou homopolímero de PP, nas concentrações: 20% a 60% de HMSPP e 80 a 40% de copolímero e/ou homopolímero. A espumagem foi obtida usando agentes químicos ou agentes físicos de sopro, com ênfase para o dióxido de carbono associado a um agente nucleante (inorgânico e geralmente talco). Um dos propósitos da invenção é prover espumas de alta qualidade, de longa durabilidade e de fácil manutenção, a um baixo custo de produção.

Hughes et al[55] apresentaram um processo para a preparação de espumas a partir de vários tipos de polipropileno, com densidade variando de 9,6 a801 $kg.m^{-3}$, com células abertas variando de 20 a 50%. O processo consiste no aquecimento de um Polipropileno com IF de 0,2 a 20g.10 min^{-1} e resistência do fundido de, no mínimo 39 cN, que, sob a ação de um agente físico de sopro, produzirá uma espuma com densidade variando de9,6 a801 $kg.m^{-3}$.

Rabello, M. S.[56] enfatizou que a extrusão pode ser utilizada na obtenção de diversos materiais expandidos, como filmes, tubos e perfis. Existem basicamente duas técnicas que podem ser empregadas, utilizando-se espumantes químicos ou espumantes físicos. O processamento com agentes químicos de expansão utiliza o mesmo equipamento para extrusão convencional, com até 10% em peso de espumante; é fundamental um bom controle de temperatura e o uso de uma rosca com seção de mistura. A extrusão com espumantes físicos é bem mais complexa: consiste basicamente na injeção, sob pressão, do agente de expansão, no canhão da extrusora, em um ponto em que o polímero já esteja fundido. Normalmente a densidade das espumas produzidas por este método é superior a250 $kg.m^{-3}$.

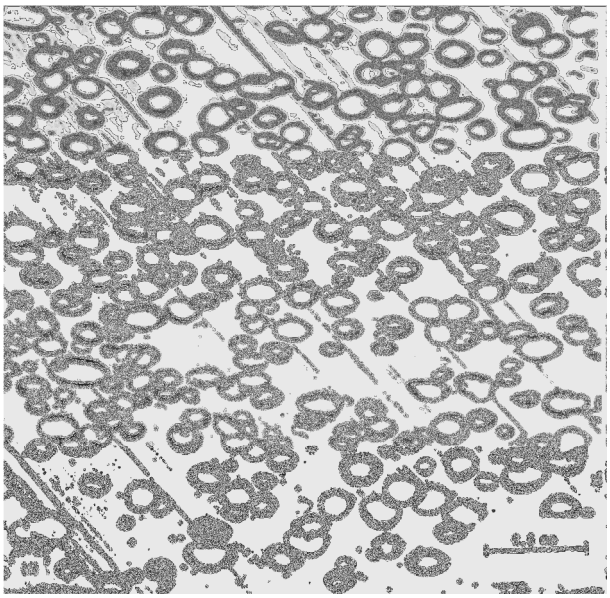


FIGURA 11. Microscopia óptica da estrutura celular de uma espuma de alta densidade (escala 0,5 mm) [61].

As espumas rígidas, estruturais, de alta densidade (FIG. 11), foram obtidas com base nas informações obtidas na bibliografia suporte referenciada.

3.4 Polímeros biodegradáveis

Estes polímeros são materiais degradáveis, em que a degradação resulta primariamente da ação de microrganismos, tais como fungos, bactérias e algas de ocorrência natural, gerando CO_2, CH_4, componentes celulares e outros produtos; como resultado da ação de organismos vivos ou enzimas[3]. A biodegradação consiste numa sucessão de eventos durante os quais os materiais são dissolvidos quimicamente por bactérias ou alguns outros meios biológicos. A maioria das matérias biodegradáveis consiste em materiais orgânicos gerados a partir de plantas, animais ou substâncias artificiais semelhantes a plantas e matéria animal.

Os polímeros biodegradáveis podem ser agrupados em duas classes principais[3]: naturais e sintéticos.

3.4.1 Polímero Natural: bagaço de cana-de-açúcar

Há um interesse crescente no desenvolvimento de polímeros biodegradáveis, principalmente pelo sério problema ambiental dos resíduos plásticos. As espumas plásticas são polímeros sintéticos, usados a nível mundial, para várias aplicações: na indústria, em automóveis, na agricultura, explorações espaciais e irrigação, assim como no meio ambiente, saúde e em numerosos outros setores. A primeira síntese bem sucedida das espumas plásticas ocorreu há quase um século atrás e desde então seu uso vem aumentando de forma incessante. Antes da descoberta dos métodos usados na síntese de espumas plásticas, as espumas naturais colhidas do leito marinho foram usadas durante séculos [57]; escritores antigos, como Platão, Homero e Aristóteles mencionam que a esponja foi um objeto comumente usado nos banhos [58], [59].

Com a crescente preocupação em termos ambientais, a pesquisa em busca de materiais *"amigáveis ao ambiente" (eco-friendly materials),* a partir da mistura com

materiais não renováveis e difíceis de degradar, está em plena ascensão[60]. Dentre as matérias primas de origem agrícola, o bagaço de cana-de-açúcar é a mais importante para a produção de celulose e se constitui em uma das mais promissoras fontes de fibras para a indústria papeleira. É um material abundante e facilmente acessível, em muitos países. No Brasil, onde a indústria açucareira atingiu um estágio de desenvolvimento excepcional, existe a possibilidade de se incrementar maciçamente o uso do bagaço de cana-de-açúcar para a fabricação de celulose. A partir de 1990, foi dada uma atenção especial aos polímeros naturais e fibras lignocelulósicas, devido, principalmente a: interesse crescente na redução do impacto ambiental de polímeros ou compósitos devido a uma maior conscientização em termos ecológicos; fontes escassas de petróleo, reduzindo as pressões para dependência em produtos de petróleo com interesse acentuado na maximização do uso de materiais renováveis; e a disponibilidade de dados melhorados sobre as propriedades e morfologias de materiais naturais, como as fibras lignocelulósicas, por instrumentos modernos em diferentes níveis, e, consequentemente, um melhor entendimento entre as correlações estrutura-propriedade. Estes fatores têm aumentado de forma significativa a compreensão e o desenvolvimento de novos materiais, tais como biocompósitos [61].

Biopolímeros são polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina e outras [62]. Alguns fatores ambientais e sócio-econômicos que estão relacionados ao crescente interesse pelos biopolímeros são: grandes impactos ambientais causados pelos processos de extração e refino empregados na produção de polímeros provenientes do petróleo, a escassez do petróleo e aumento de seu preço. Outro fator relevante é a não biodegradabilidade da grande maioria dos polímeros produzidos a partir do petróleo, pois contribui para o acúmulo de lixo plástico, sem destinação adequada, e que levará dezenas a centenas de anos para ser novamente assimilado pela natureza[63]. Apesar de todas as vantagens, os biopolímeros apresentam algumas limitações técnicas que dificultam sua processabilidade bem como o seu uso como produto final. Sendo assim, muitos grupos de pesquisa vêm se dedicando ao estudo de modificação dos biopolímeros para viabilizar o processamento e uso dos mesmos em diversas aplicações [64].

O bagaço de cana de açúcar é o maior resíduo da agroindústria brasileira; estima-se que anualmente sobrem de 5 a 12 milhões de toneladas deste material, correspondem a aproximadamente 30% de cana moída. A cana-de-açúcar é cultivada em todas as regiões do Brasil. O seu cultivo continua crescendo em áreas próximas às usinas e em dezenas de novos empreendimentos que estão sendo instalados em áreas próximas às usinas. O crescimento da área de cana para indústria tem superado as fronteiras das regiões e dos estados mais tradicionais no plantio da matéria-prima. São os casos da região da zona da mata no nordeste brasileiro, distribuída nos estados da Paraíba, Pernambuco e de Alagoas, e das regiões de Piracicaba e de Ribeirão Preto no Estado de São Paulo. A tecnologia aplicada no setor agrícola canavieiro inclui vários fatores como: desenvolvimento de variedades para ambientes e manejos específicos, métodos de preparo e conservação do solo, desenvolvimento de plantio e colheita mecanizada e aplicação de técnicas gerenciais específicas na produção (Dinaro-Miranda, 2008)[65]. A área estimada para a safra de cana 2015/16, no Brasil, deve ser de 12,2 milhões de hectares e o país produzirá cerca de 902,8 milhões de toneladas de cana-de-açúcar para indústria, conforme apresentado na FIG. 12.

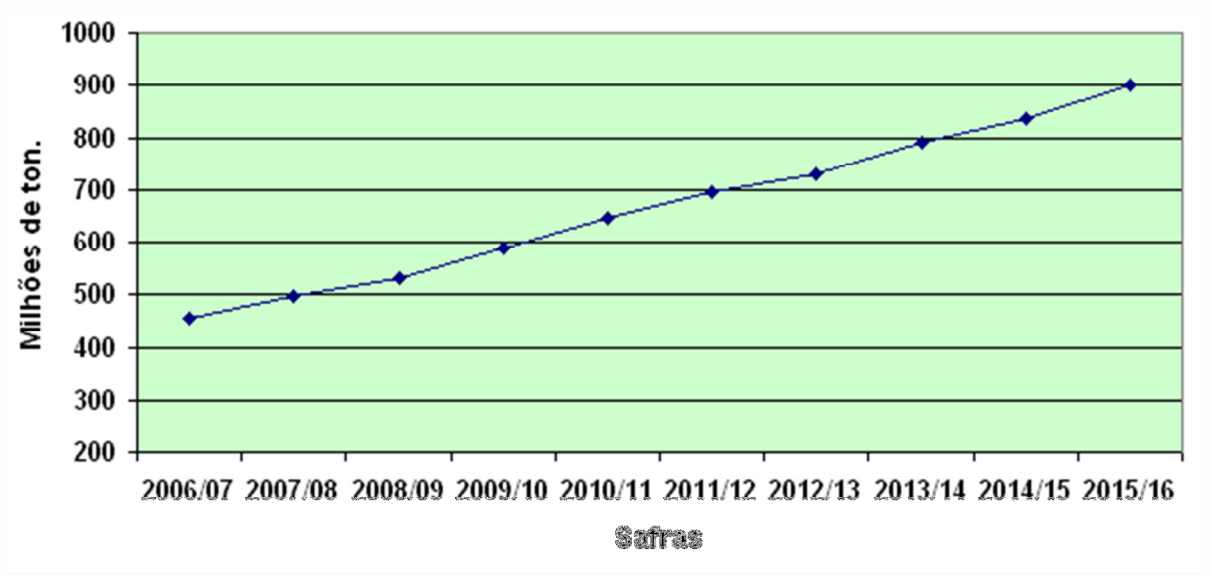


FIGURA 12. Estimativa da produção brasileira de cana para indústria no período de 2006/07 a 2015/16[66].

Bernardo Neto [67], em sua dissertação, ilustra a deposição do bagaço, em áreas de grandes dimensões, como mostra a FIG. 13.

FIGURA 13. Deposição do bagaço de cana-de-açúcar[69].

Trabalhos comparativos sobre a biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo com a adição de resíduos agroindustriais mostram que o bagaço de cana-de-açúcar favorece a degradação dos hidrocarbonetos e reduz o tempo de tratamento[68]. O bagaço de cana-de-açúcar possui aproximadamente 50% de celulose, 25% de hemicelulose e 25% de lignina[69], uma constituição muito semelhante à de madeiras duras[72].

3.4.2 Polímeros Sintéticos: Poli(hidroxibutirato) - PHB e Poli(ácido lático) - PLA

Nos últimos anos, produtos biodegradáveis têm atraído muito interesse, uma vez que as políticas de desenvolvimento sustentável tendem a expandir com o decréscimo da reserva de combustível fóssil e a preocupação crescente em termos de meio ambiente. Os polímeros biodegradáveis trazem uma contribuição significativa para o desenvolvimento sustentável, devido a uma faixa mais ampla de opções de disposição com um menor impacto ambiental. Como resultado, o mercado destes materiais ambientalmente amigáveis está em rápida expansão, 10 – 20% ao ano.

Consequentemente, os polímeros biodegradáveis se constituem no tópico de muitas pesquisas; podem ser classificados como agro-polímeros (amido, quitina, proteína, etc.)e poliésteres biodegradáveis [polihidroxialcanoatos, poli(ácido lático)]. Os poliésteres biodegradáveis são também chamados de biopoliésteres e podem ser sintetizados a partir de recursos fósseis, embora as produções principais sejam obtidas a partir de fontes renováveis[70].

Os poliésteres representam um papel predominante como plásticos biodegradáveis devido às suas ligações éster potencialmente hidrolisáveis. De acordo com o apresentado na FIG. 14, a família poliéster é composta de dois grupos principais: poliésteres alifáticos (lineares) e poliésteres aromáticos (anéis aromáticos).

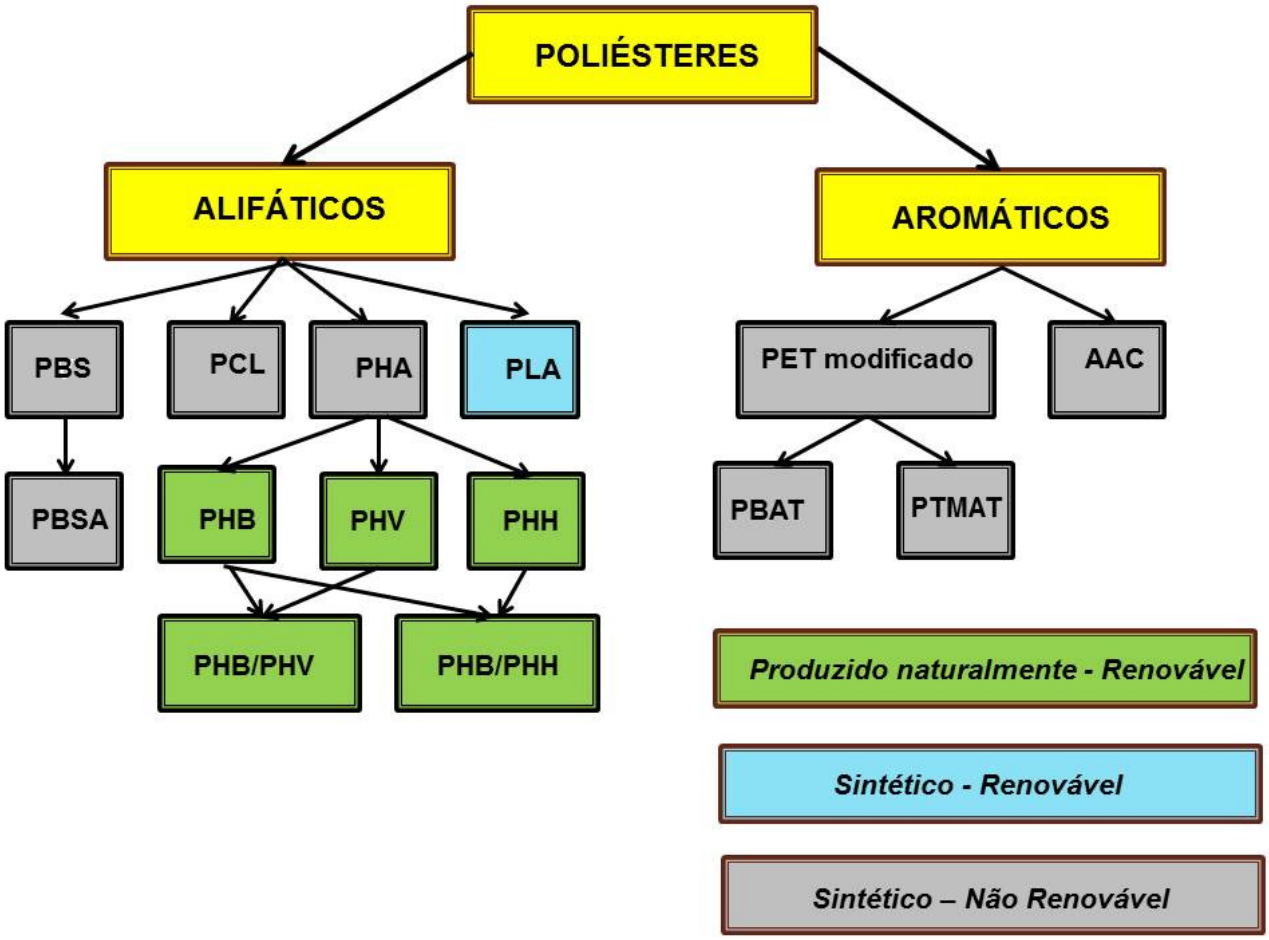


FIGURA 14. Família dos Poliésteres Biodegradáveis[71].

Os poliésteres biodegradáveis que foram desenvolvidos comercialmente e estão em pleno desenvolvimento, estão listados a seguir e devidamente identificados segundo a IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry:* :

PHA – poli-hidroxialcanoatos	PHB –poli (3-hidroxibutirato)
PHH – poli(hidroxiexanoato)	PHV – poli(3-hidroxivalerato)
PLA – poli(ácido lático)	PCL – poli(€ -caprolactona)
PBS – poli(succinato de butileno)	PBSA- poli[(succinato de butileno)-adipato]
AAC – copoliésteres alifático-aromáticos	PET – poli(tereftalato de etileno)
PBAT –poli(adipato de butileno-co-tereftalato	PTMAT – poli(adipato-metilenocotereftalato)

Enquanto que os poliésteres aromáticos exibem excelentes propriedades materiais, também comprovam que são quase totalmente resistentes ao ataque microbiano. Já os poliésteres alifáticos são prontamente biodegradáveis, mas suas propriedades mecânicas são pobres e críticas para a maioria das aplicações. A degradação dos poliésteres ocorre sob o efeito da hidrólise (degradação induzida pela água).

Atualmente, existe uma preocupação crescente quanto à preservação de nossos sistemas ecológicos. A maioria dos produtos sintéticos é produzida a partir de petroquímicos que não são biodegradáveis. Assim, polímeros sintéticos geram fontes de poluição ambiental, em detrimento à vida animal, quando dispersos na natureza. A disposição de sacos plásticos e outros materiais poliméricos não degradáveis causam, inclusive, efeitos adversos à vida marinha. Na maioria dos casos, a incineração de lixo plástico apresenta riscos ambientais bem como contribui para emissões tóxicas (por exemplo, dioxina). A incineração dos materiais é também limitada devido às dificuldades para encontrar alternativas precisas e economicamente viáveis. A reciclagem de plásticos apresenta também um eco-equilíbrio negativo, devido à necessidade, na maioria dos

casos, de lavagem prévia dos resíduos plásticos assim como alto consumo de energia durante as fases do processo de reciclagem (moagem dos resíduos e processamento dos materiais plásticos) [75].

O potencial dos polímeros biodegradáveis tem sido reconhecido durante muitos anos, uma vez que eles apresentam viabilidade de um meio para superar as limitações dos recursos petroquímicos no futuro. O combustível fóssil e gás podem ser parcialmente substituídos por recursos de agricultura "verde", que contribuam para a redução de emissões de CO_2 (dióxido de carbono)[72].Entretanto, até o presente momento, os polímeros biodegradáveis não encontraram aplicações amplas nas indústrias para a substituição em larga escala dos materiais plásticos convencionais, devido aos seus altos custos de produção e, principalmente, às suas propriedades de desempenho.

A substituição está associada ao conceito de desenvolvimento sustentável; de acordo com Narayan[76], os produtos manufaturados devem ser projetados a partir do "conceito de reencarnação", a tão chamada abordagem "da criação à disposição" ou "do início ao fim". A produção e utilização de biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes surge como mais uma alternativa que, devido à sua viabilidade técnica e econômica apresentar grande potencial de expansão.

Os polímeros biodegradáveis são polímeros nos quais a degradação resulta da ação de microrganismos de ocorrência natural, como bactérias, fungos e algas[73], podendo ser consumidos em semanas ou meses, sob condições favoráveis de biodegradação [74]. Eles podem ser provenientes de fontes naturais renováveis, como: milho, celulose, batata, cana-de-açúcar, ou serem sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas como o ácido butírico, dando origem ao poli-hidroxibutirato – PHB[75]. O PLA, um dos biopolímeros mais comercialmente explorados, é um poliéster termoplástico com ácido lático (composto orgânico de função mista - ácido carboxílico e álcool), a partir de fontes renováveis, pela fermentação de açúcar, extraído de milho, mandioca, beterraba, cana-de-açúcar, etc. [76], [77].

Plásticos biodegradáveis são degradados por microrganismos quando descartados no solo, em aterros. A diferença dos plásticos de origem de petróleo está no tempo de degradação. O tempo para degradar vai depender do que foi adicionado à resina considerada biodegradável, mas a ordem de grandeza é de meses (6 a 12 meses) contra centenas de anos dos plásticos de origem petroquímica[78].

O poli-hidroxibutirato ou PHB é o principal membro da classe dos poliésteres biodegradáveis. Tem uma importância justificada pelo agrupamento de quatro fatores significativos: é de fonte renovável, é resistente à água, é um polímero termoplástico que viabiliza as mesmas aplicações de polímeros convencionais e 100% biodegradável. Entretanto, suas propriedades são em geral restritas para determinadas aplicações, devido à sua fragilidade; além disso, o PHB possui janela de processamento estreita e instabilidade térmica próxima à temperatura de fusão (180ºC) [79].

A produção de blendas de PHB com outros polímeros tem como objetivo melhorar suas propriedades físicas, processamento e reduzir custos. Dentre estas blendas, algumas são biodegradáveis e outras parcialmente biodegradáveis, dependendo do polímero combinado com o PHB ser ou não biodegradável. Quando se selecionam polímeros para a produção de uma blenda, dois fatores devem ser considerados: miscibilidade e compatibilidade, em prol do desenvolvimento e aplicação de novos materiais poliméricos[80], [81].Algumas das vantagens de produzir blendas miscíveis são: morfologia de única fase e reprodutibilidade das propriedades mecânicas [82].

O PP pode ser degradado quando exposto a radiações de alta energia e altas temperaturas. A possibilidade de degradar PP com microrganismos tem sido investigada [83]. A literatura existente não contempla estudos de blendas entre PP e poliésteres (PHB e PLA), objeto do presente estudo, que visa à obtenção de polímeros parcialmente biodegradáveis. Entretanto, blendas preparadas ente PHB e PLA contribuíram para uma otimização das propriedades mecânicas[84], indicando a ocorrência da miscibilidade PHB/PLA, devido à interpenetração dos esferulitos de PHB e PLA durante a cristalização [85].

Em 2010, a produção global de plásticos atingiu 265 milhões de toneladas por ano, com um crescimento de aproximadamente 6%, em relação a 2009[86]: 46,4 milhões de toneladas foram usadas na Europa, com as embalagens apresentando o maior segmento, na ordem de 39% da demanda total européia. Os plásticos baseados em fósseis são ainda os materiais plásticos dominantes; têm baixo custo e possuem propriedades mecânicas, físicas e químicas recomendáveis. O desenvolvimento de bioplásticos está em seu estágio inicial, se comparado com a bem desenvolvida indústria petroquímica. A fatia atual de mercado é de aproximadamente 50.000 toneladas ou equivalente a 5 – 10% do consumo plástico anual total na Europa[87]. Em prol do desenvolvimento de bioplásticos, a partir de fontes renováveis como alternativas, as indústrias petroquímicas precisam estabelecer uma economia mais sustentável, para o direcionamento de maiores esforços quanto a: otimização das propriedades, aumento nas escalas de vendas, redução no custo do produto e suporte contínuo do *marketing.*[88].

A natureza renovável, bio-assimilável e biodegradável do PLA tem expandido suas aplicações na área médica e farmacológica, além dos sítios ambientais; tem recebido suporte tanto da área acadêmica como da área industrial, principalmente nas aplicações biológicas, como implantes ósseos, suturas cirúrgicas, engenharia de tecidos e sistemas de liberação de fármacos [89], [90], [91]

3.5 Agentes de compatibilização: anidrido maleico, PVA e glicerol.

As funções primárias de um agente compatibilizante *(coupling agent)* compreendem, basicamente:

- conectar polímeros olefínicos a materiais diferentes: materiais inorgânicos a: fibra de vidro, fibra de carbono, metais, etc.;
- conectar (mas não compatibilizar) polímeros olefínicos com polímeros diferentes: materiais orgânicos a: madeira, linho, algodão, fibra, etc.
- conectar diferentes polímeros: unir filme de resina olefínica com outro filme; não é aplicado para compatibilizar polímeros incompatíveis de

famílias diferentes, tais como: Poliolefinas e poliamidas; HDPE e PP; outros.

Principais usos para os agentes de compatibilização: unir fibras de reforço, tais como vidro, carbono, fibras, madeira, linho, algodão, à matriz polimérica.

Benefícios do uso de agente de compatibilização:

- redução na delaminação da fibra, devido ao aumento da força de impacto e da força tênsil;
- redução da absorção de água, evitando a degradação das fibras naturais e a corrosão em metais.

O objetivo de combinar dois ou mais polímeros é atingir uma combinação de propriedades favoráveis a partir de cada constituinte da blenda. A compatibilização reduz a tensão interfacial numa blenda e a taxa de coalescência (miscibilidade). Entretanto, quando dois polímeros imiscíveis são misturados sem nenhuma compatibilização, o que se obtém é uma mistura com propriedades físicas piores do que aquelas dos polímeros, individualmente. Quando um compatibilizante é usado, é esperado uma combinação sinergística das propriedades favoráveis dos polímeros da mesma família na mistura. Geralmente o agente compatibilizante se concentra nas interfaces durante a mistura e desempenha o papel de reforço na adesão de interface, reduzindo a tensão interfacial e evitando a coalescência, que resulta na otimização das propriedades mecânicas.

A principal classe de agente de compatibilização está associada a poiliolefinas no estado fundido, enxertadas com anidrido maleico[92]. Anidrido maleico enxertado no polipropileno (PP-g-MAH) foi usado como agente de compatibilização (*compatibilizer/coupling agent*) nas misturas de PP/HMSPP com polímero natural (bagaço de cana-de-açúcar) e polímeros sintéticos (PHB e PLA).

O poli(álcool vinílico) -(PVA) é o polímero sintético de maior volume produzido a nível mundial, devido à sua excelente resistência química e propriedade física, bem

como sua completa biodegradabilidade, o que contribui para uma ampla gama de aplicações. O PVA pode ser considerado como um bom material “anfitrião” devido à sua termo-estabilidade, resistência química e habilidade de compatibilização. É usado, principalmente, em dispositivos cirúrgicos, suturas, transplantes de células endócrinas híbridas, implantes, blendas de membranas e em cartilagens sintéticas na reconstrução de cirurgia de juntas [93], [94], [95]. O PVA é um agente de compatibilização muito utilizado na indústria alimentícia [96].

O PVA tem excelentes propriedades de formação de filme; é resistente também a óleos, graxas e solventes. É inodoro e não-tóxico; possui alta resistência à tração e flexibilidade, bem como propriedades de barreira para oxigênio e aromas, em geral. Entretanto, estas propriedades são dependentes da umidade, i.e., quanto maior umidade, mais água será absorvida. O PVA é completamente degradável.

Como o caráter hidrofílico dos polímeros naturais torna difícil a mistura com polímeros hidrofóbicos, há a necessidade de adição de agentes de compatibilização; nestes casos, o PVA é selecionado, porque os grupos hidroxila e carboxila são adequados para a ligação de hidrogênio (*hydrogen bonding*), contribuindo assim para uma boa compatibilidade com as cargas hetero-funcionais. O PVA e os materiais celulósicos apresentam boa miscibilidade, devido à capacidade mútua para formar ligações de hidrogênio intra e intermoleculares fortes[11].

Nas últimas décadas, os materiais bioplásticos vêm complementando e substituindo gradativamente alguns materiais à base de óleos fósseis. Pesquisas multitarefa têm resultado num nível significativo de sucesso técnico e comercial em relação a estes materiais biobásicos (*bio-based*). Entretanto, uma maior aplicação destes plásticos biobásicos é ainda desafiada por uma ou mais limitações inerentes, tais como, processabilidade deficiente, fragilidade à baixa temperatura, caráter hidrofílico, fraca barreira à umidade e a gás, baixa compatibilidade, propriedades elétricas, térmicas e físicas deficientes. A incorporação de aditivos, tais como plastificantes nos biopolímeros é uma prática comum para melhorar estas limitações. Geralmente os plastificantes são adicionados tanto nos materiais poliméricos sintéticos como nos bio-básicos para transmitir flexibilidade, melhorar a rigidez e diminuir a temperatura de transição vítrea (T_g).

Dois tipos de plastificantes são definidos na ciência dos polímeros: interno e externo. Os plastificantes internos fazem parte das moléculas do polímero, enxertadas ou reagindo com o polímero original, tornando as cadeias poliméricas mais difíceis para ajustar-se e compactar-se entre si. Os plastificantes abaixam a temperatura de transição vítrea (T_g) e reduzem o módulo de elasticidade. Os plastificantes externos consistem em moléculas de baixa volatilidade adicionadas para interagir com os polímeros e produzir inchamento sem reação química[163].

A maioria dos polímeros sintéticos não pode ser degradada por micro-organismos. Para favorecer a biodegradabilidade, os polímeros não biodegradáveis são associados com polímeros totalmente biodegradáveis, como os poliésteres alifáticos [97], [98] ou polímeros naturais [99], [100]. Existem alguns dados com relação à biodegradabilidade de misturas PVA/bagaço de cana-de-açúcar; estas misturas foram estudadas quanto à sua processabilidade [101] e propriedades mecânicas [102]. A adição de glicerina a esta mistura, agirá como um plastificante, conduzindo a uma maior compatibilização entre ambos.

Os plastificantes são, geralmente, pequenas moléculas que se espalham e que se intercalam entre as cadeias carbônicas, rompendo a ligação de hidrogênio e separando as cadeias, o que não somente aumenta a flexibilidade, mas também a permeabilidade ao vapor de água e ao gás [103], [104], [105].

3.6 Indução à degradabilidade

A radiação ionizante é uma técnica promissora que encontrou aplicações em vários campos, tais como: preservação de alimentos, produção de produtos farmacêuticos e indústrias de agentes bioativos naturais. A tecnologia de irradiação possui muitas vantagens, como controlar o grau de degradação, produzindo distribuição uniforme de peso molecular e evitando o consumo de produtos químicos, em prol de um processo ambientalmente amigável.

A irradiação em polímeros destrói a estrutura inicial por meio de reticulação, formação de radicais livres, ruptura de ligações, etc., resultando na fragmentação das moléculas e na formação de grupos saturados e insaturados. Todos estes processos criam defeitos dentro do material, que são responsáveis pelas alterações nas propriedades físicas e químicas do material [106], [107]. (A irradiação gama é também usada para a esterilização biológica final [108]). As vantagens básicas da degradação de polímeros por irradiação inclui a capacidade de prover mudanças reprodutivas e quantitativas, sem a introdução de reagentes químicos e sem a necessidade de dispositivos especiais para controlar a temperatura e o meio ambiente [109]. Assim, esta tecnologia é mais simples e mais ambientalmente amigável, em relação aos métodos convencionais. Nas últimas décadas, tem aumentado de forma significativa o interesse em controlar os efeitos da degradação no processamento de irradiação de polímeros [110], [111], [112], [113].

Durante a degradação, pode ocorrer a cisão de cadeia, por um dos três mecanismos: degradação aleatória, onde a cadeia é quebrada em locais ao acaso; despolimerização, onde as unidades monoméricas são liberadas numa cadeia ativa e uma degradação de conexão frágil, onde a cadeia rompe nas ligações de menor energia. Assim como na energia térmica, a degradação pode ser iniciada por ação fotoquímica, irradiação ou propagação mecânica.

A aplicação de radiação ionizante - gama está se tornando mais amplamente disseminada a cada ano. Durante as últimas quatro décadas tem havido um contínuo e significativo crescimento, no desenvolvimento e aplicação das técnicas de radiação, principalmente na indústria de revestimento e adesivos. Como esta técnica continua a desenvolver produtos inovadores, de alta eficiência e de fácil controle de processo, uma extensão lógica para esta tecnologia reside no campo dos materiais compósitos. O uso de radiação gama com materiais compósitos oferece várias vantagens, tais como: operação contínua num menor tempo, menos poluição, cura à temperatura ambiente, aumento da flexibilidade de projeto pelo controle de processo, etc.[114], [115]. Para os materiais poliméricos, a simples mistura com diferentes polímeros, em diferentes proporções, pode

conduzir a muitos níveis de cristalinidade, porque as amostras com maior número de regiões amorfas são mais fáceis de degradar.

Embora o termo “degradação de polímero” seja amplamente usado, na prática, a degradação sempre ocorre na presença de oxigênio e, portanto, nos hidrocarbonetos, as reações de oxidação se constituem no instrumento mais importante para provocar um colapso estrutural[116].

A radiação ionizante é uma fonte poderosa de energia para as aplicações de processos químicos e, portanto, pode ser usada em diferentes aplicações industriais. Devido ao fato de que a irradiação pode iniciar reações químicas ou destruir micro-organismos, a radiação é usada em vários processos industriais. A irradiação ionizante fornece íons positivos, elétrons livres, radicais livres e moléculas excitadas durante a passagem através da matéria. A captura dos elétrons pelas moléculas pode aumentar o número de ânions, disponibilizando, portanto, uma ampla faixa de espécies reativas[117].

A química da radiação é o estudo das mudanças químicas que ocorrem quando a irradiação ionizante interage com a matéria. Tem havido extensos estudos sobre as alterações produzidas pelos polímeros irradiados. [118]. As propriedades físicas e químicas dos materiais poliméricos podem ser modificadas por tratamento com radiação ionizante, na forma de raios gama, raios X e elétrons energéticos [119]. O papel desempenhado pelo oxigênio nos estudos de degradação é crucial para os materiais expostos abaixas taxas de dose durante longos períodos, como é o caso das plantas de energia nuclear ou para a armazenagem e disposição de resíduos radioativos.

Os efeitos da irradiação de polímeros dependem basicamente da estrutura molecular, por exemplo, a presença de carbonos terciários ou quaternários bem como a presença de oxigênio na estrutura, a presença de aditivos e a radiação do meio ambiente.A presença de anéis aromáticos na cadeia principal do polímero possui um efeito estabilizante de irradiação[120].Além disso, a taxa de dose ($kGy.h^{-1}$) é um parâmetro importante ao considerar o efeito da radiação ionizante nos polímeros. Em geral, quando

a dose total absorvida é a mesma e a taxa de dose for diferente, a taxa de formação de radicais é menor.[121]. A espessura do polímero que está sendo irradiado é também um importante parâmetro e influi na degradação homogênea de radiação-oxidação. O mecanismo abaixo é reportado como um processo de oxidação clássico de cadeia, envolvendo os radicais peroxi e alquil:

$$PH \longrightarrow P^{\circ}$$

$$P^{\circ} + O_2 \longrightarrow PO^{\circ}_2$$

$$PO^{\circ}_2 + PH \longrightarrow PO_2H + P^{\circ}$$

$$PO^{\circ}_2 \longrightarrow PO^{\circ}_2 \longrightarrow \text{produtos inativos} + O_2.$$

A degradação térmica dos polímeros consiste numa deterioração molecular, como resultado de um super aquecimento. Em altas temperaturas, os componentes da cadeia principal do polímero começam a se separar (cisão molecular) e reagir entre si, mudando as propriedades do polímero.Em geral, a habilidade de um plástico resistir à degradação é chamada de “estabilidade”. Todos os polímeros sofrem algum tipo de degradação, em detrimento às suas propriedades; a degradação é inevitável e a reação em cadeia será acelerada até o interrompimento do ciclo. A única variável real é a quantificação do tempo necessário para a degradação térmica tornar-se evidente e resultar numa perda de propriedades significativa.

A maioria dos tipos de degradação segue um padrão básico e semelhante. O modelo convencional para a degradação térmica é aquele de um processo de auto-oxidação que envolve os passos principais de: iniciação, propagação, ramificação e terminação[122].

A iniciação da degradação térmica envolve a perda de um átomo de hidrogênio da cadeia polimérica, como resultado da transmissão de energia a partir do calor ou luz.

Isto cria no polímero um radical livre (Rº) altamente reativo e instável e um átomo de hidrogênio com um elétron desemparelhado (Hº).

A propagação da degradação térmica pode envolver uma variedade de reações; uma delas é quando o radical livre (Rº) reage com uma molécula de oxigênio (O_2) para formar um radical peroxi (ROOº) que pode então remover um átomo de hidrogênio de outra cadeia polimérica para formar um hidroperóxido (ROOH) e assim regenerar o radical livre (Rº). O hidroperóxido pode se dividir em dois novos radicais livres (ROº)+ (ºOH), que continuará a propagar a reação para outras moléculas do polímero. O processo pode ser acelerado, dependendo da facilidade em remover o hidrogênio da cadeia polimérica.

A terminação da degradação térmica é atingida pela “varredura” dos radicais livres para criar produtos inertes. Isto pode ocorrer naturalmente pela combinação dos radicais livres ou pode ser corrigido, usando estabilizantes no plástico.

O fator que limita a estabilidade térmica é a resistência da ligação mais fraca na cadeia polimérica. A degradação térmica pode seguir três caminhos principais: eliminação do grupo lateral, cisão aleatória e despolimerização[123].

A eliminação do grupo lateral ocorre geralmente em duas etapas. A primeira etapa é a eliminação dos grupos laterais anexados à cadeia principal do polímero; isto deixa uma macromolécula instável de polieno (composto orgânico que contem duas ou mais sequências de átomos de carbono com simples e duplas ligações se alternando na cadeia carbônica), submetida posteriormente à uma reação, com a formação de moléculas aromáticas e cisão em fragmentos menores.

A cisão aleatória envolve a formação de um radical livre em algum ponto da cadeia principal, produzindo séries repetitivas e pequenas de oligômeros (polímeros que possuem dois, três ou quatro monômeros)que diferem no comprimento da cadeia pelo número de átomos de carbono. O grau de polimerização diminui, sem a formação de

unidades monoméricas livres. A fragmentação estatística pode ser iniciada pela ativação química, térmica ou mecânica ou ainda por irradiação.

A despolimerização é um mecanismo de radical livre, onde o polímero é degradado em monômeros e/ou co-monômeros que formam o copolímero. A formação de um radical livre na cadeia principal do polímero contribui para a cisão, quando pequenas moléculas insaturadas se dirigem para os radicais livres da cadeia principal.

A degradação do polímero se constitui numa mudança de propriedades: resistência mecânica, cor, forma, etc. de um polímero ou produtos à base de polímeros, sob a influência de um ou mais fatores ambientais, tais como: calor, luz ou produtos químicos, como ácidos, bases e sais. Estas mudanças são geralmente indesejáveis, pois contribuem para a quebra e desintegração química dos produtos; porém, são desejáveis em termos de biodegradação.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Polipropileno (PP)

O PP selecionado foi o H-503, da Braskem (contratipo H-550K, Quattor), na forma de grão, índice de fluidez 3,5 g/10 minutos. O Polipropileno (PP) pertence à família das poliolefinas e é obtido pela polimerização do monômero propileno, utilizando-se sistemas catalíticos estéreoespecíficos.

4.1.2 *High Melt Strength Polypropylene* (HMSPP)

O PP é um termoplástico semicristalino e predominantemente, um polímero isotático; apresenta uma baixa Resistência do Fundido, no fluxo de cisalhamento livre, dificultando a produção de espumas. Durante o processamento, o PP não oferece resistência ao estiramento: quando o material fundido é alongado, ocorrendo rupturas indevidas e falta de homogeneidade dimensional. A fim de conferir uma maior Resistência do Fundido ao PP, procedeu-se à irradiação ionizante (gama), na dose de 12,5 kGy, na presença de uma atmosfera reativa (acetileno), do PP de índice de fluidez 3,5 g/10 minutos. A concentração de oxigênio foi mantida no menor nível possível, a fim de minimizar o efeito da degradação. Na FIG. 15 está esquematizada a preparação das 12 amostras de HMSPP.

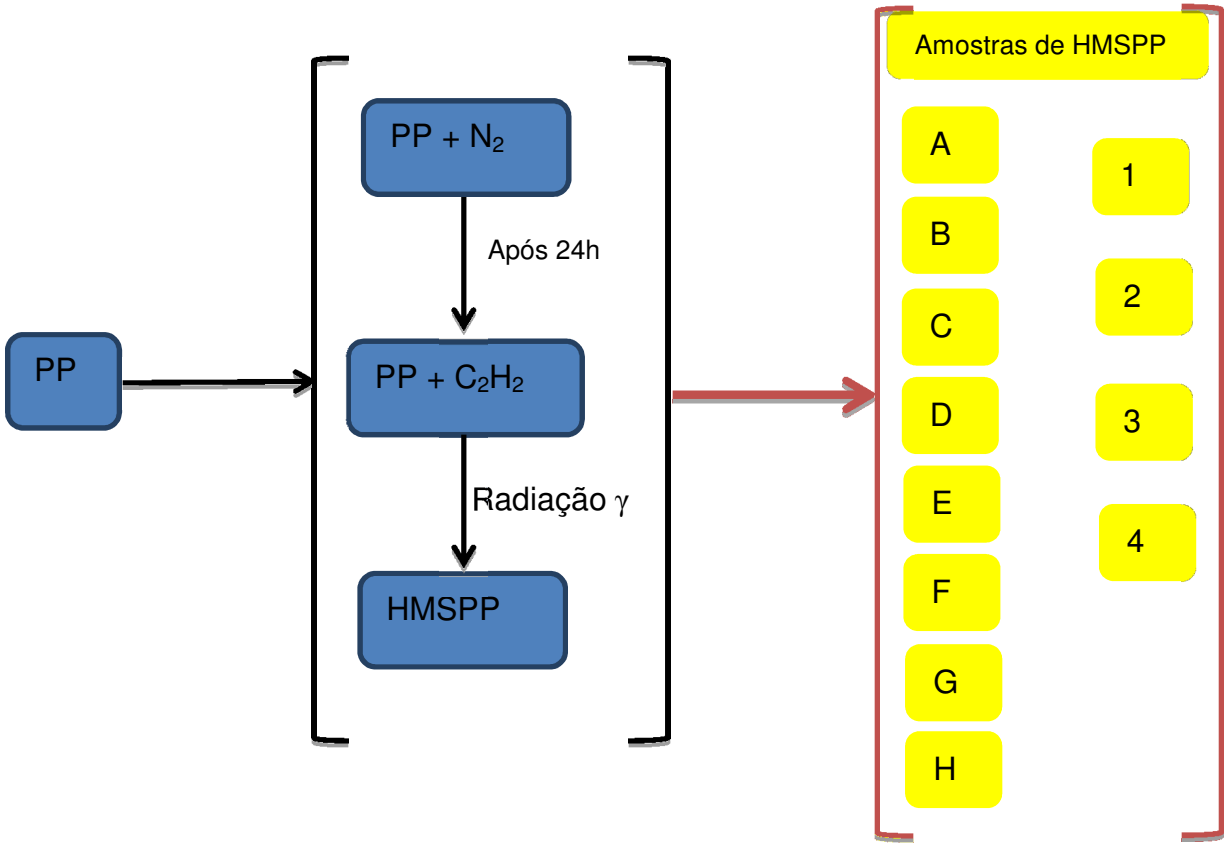


FIGURA 15.Preparação de amostras de HMSPP

4.1.3 Misturas PP / HMSPP, 50% em peso

Se a resistência do fundido e a extensibilidade do fundido são muito fracas, como no caso do PP, as paredes das células que separam as bolhas são muito frágeis para suportar a força extensional gerada durante o processo de espumagem: as bolhas romperão com muita facilidade, resultando em produtos de PP espumados, com alto teor de células abertas, insatisfatórios para muitas aplicações. Na espumagem, o HMSPP proporciona uma maior concentração de células fechadas, sem tendência à coalescência, devido ao *strain hardening* (endurecimento por deformação)[124], com resistência e extensibilidade do fundido bem superiores ao PP linear. Entretanto, os polímeros ramificados têm baixa produtividade durante o processamento e apresentam uma menor concentração de células quando comparados aos polímeros lineares. Para resolver o

problema de processamento, procedeu-se à mistura 50% PP/HMSPP; de acordo com a FIG. 16, misturas contendo 30% de HMSPP já tornam possível o acesso à janela de espumagem de alto desempenho[35].

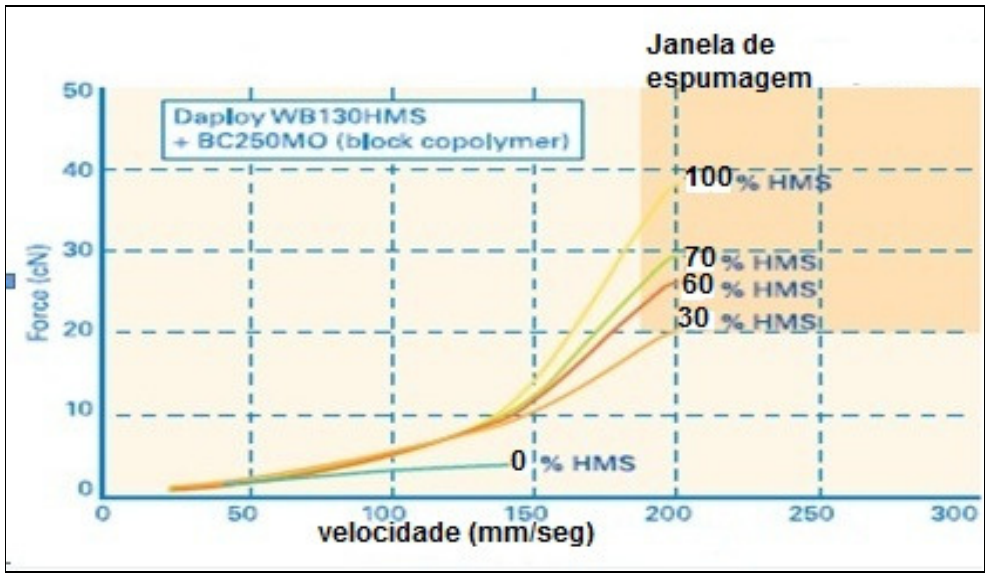


FIGURA 16.Curvas de reologia extensional para misturas PP / HMSPP

4.1.4 Bagaço de Cana-de-Açúcar

Fibra natural, insumo renovável: crescente perspectiva de economia de energia pela redução de peso dos componentes e biodegradabilidade, pela rápida ruptura da espuma pela ação de microrganismos atraídos por seus componentes lignocelulósicos [125],[126],[127],[128]. Recomendação de uso: moídas e de dimensões na faixa de 10^2 a 10^4 µm (microns). O Brasil é um produtor mundial de cana-de-açúcar[129], com uma produção nacional superior a 600 milhões de toneladas em 2012. A grande quantidade de bagaço gerado causa sérios problemas de estocagem, além do impacto ao meio ambiente. A Composição do bagaço de cana-de-açúcar, do ponto de vista químico é a seguinte: 40-48% de celulose; 25% de hemicelulose; 20% de lignina e de extraíveis/cinzas[130].Na FIG. 17 está representado o esquema da estrutura do bagaço de cana-de-açúcar:

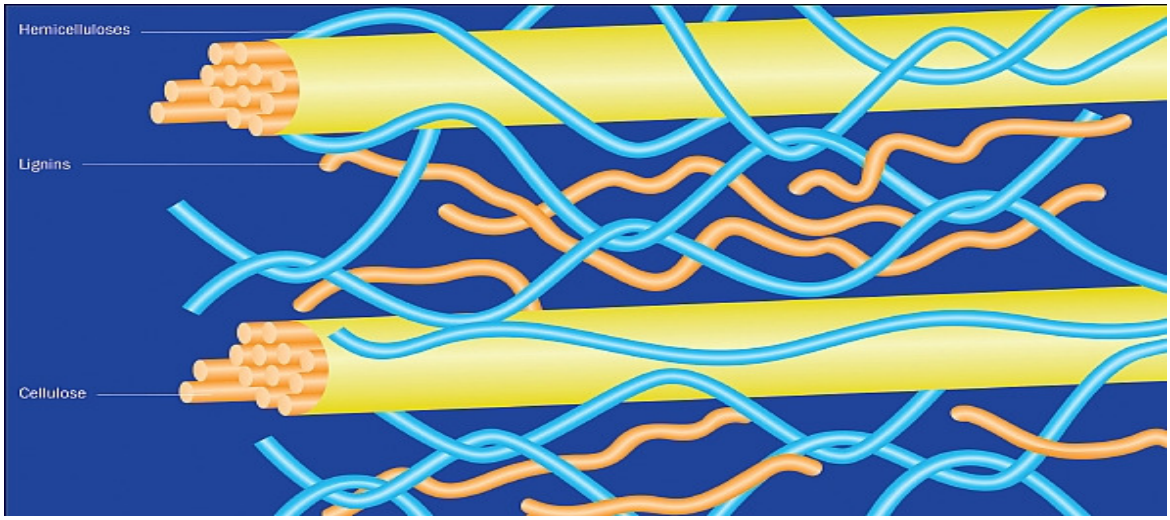


FIGURA 17. Estrutura do bagaço de cana-de-açúcar.

Procedente de Caçapava e coletado em 28/09/2010, o material foi previamente lavado em água corrente e seco ao ar livre, devidamente protegido das intempéries, durante 2 meses. Após mantido em estufa, a 60° C, durante 24 horas, o material foi moído em liquidificador e levado em estufa, a 60°C, por mais 4 horas, antes da segregação granulométrica nas peneiras de malhas: 355µm e 150 µm. A Fig. 18 mostra o material *in natura*, devidamente lavado e seco (a), antes de ser submetido à segregação granulométrica.

(a)

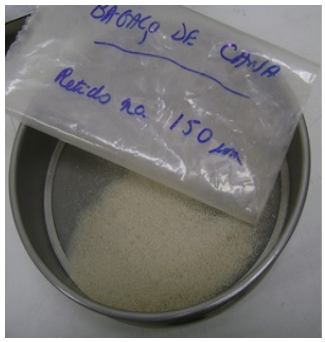
(b)

(c)

FIGURA 18. Bagaço de cana seco, *in natura* (a) e após submetido à segregação granulométrica, nas peneiras 355µm (b) e 150 µm (c).

4.1.5 Poli(álcool vinílico) - PVA

Polímero sintético, vinílico, ligações carbono-carbono, como de PE, PP e PS, solúvel em água; entre os polímeros vinílicos produzidos industrialmente, é o único mineralizável (quebra da cadeia polimérica) por microrganismos[131],[132]. É solúvel em água e biodegradável: grau de hidrólise = 86,5 a 89,0%; P.F. = 180ºC a 190ºC. O material usado é procedente da Celanese, PVA1, peso molecular = 85000, grau de hidrólise 98,4%, da Celvol™ 325 Dermet Agekem.

Na FIG. 19 está representada a fórmula estrutural do PVA:

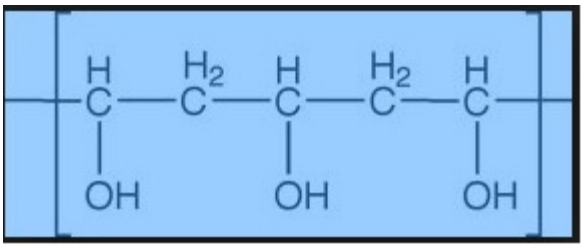


FIGURA 19. Fórmula estrutural do PVA

4.1.6 CO_2 – dióxido de carbono

O dióxido de carbono foi usado como agente físico de sopro (*Physical Blowing Agent = PBA*), que tem solubilidade regular, conforme mostra a FIG. 20 e por ser um gás ecologicamente correto (*eco-friendly gas*). Um agente físico de sopro é uma substância capaz de produzir uma estrutura celular por um processo de espumagem em uma grande variedade de materiais sujeitos ao endurecimento ou transição de fase, tais como polímeros, plásticos e metais. São tipicamente aplicados quando o material soprado está no estágio líquido .A estrutura celular numa matriz reduz a densidade, aumentando o isolamento térmico e acústico, ao aumentar a rigidez relativa do polímero original[35].

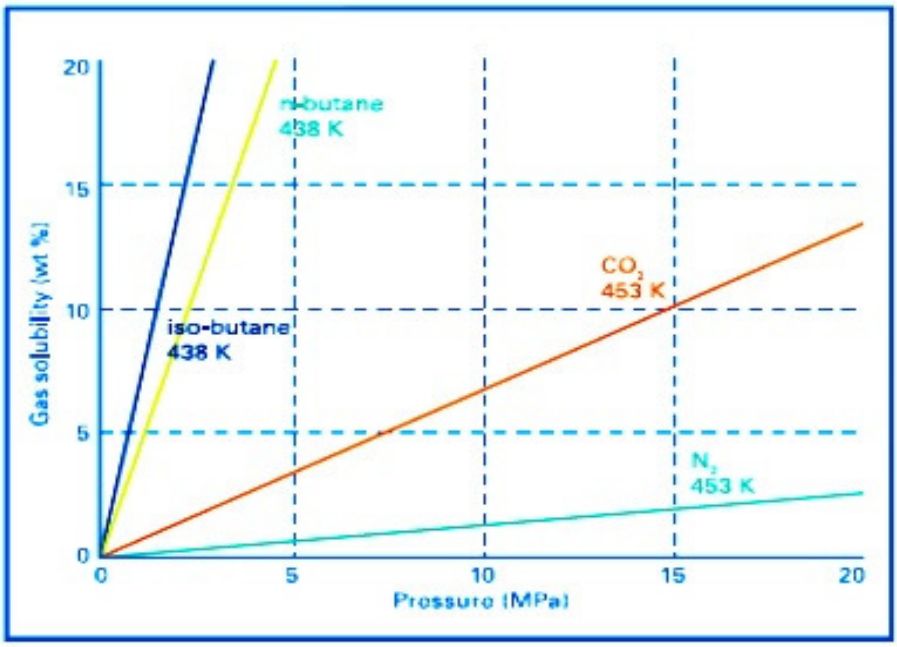


FIGURA 20. CO_2, como agente físico de sopro[35].

4.1.7 Poli(ácido lático) - PLA:

PLA ou Poli-ácido lático: utilizado o *Ingeo Biopolymer 3251 D,* da Nature Works LLC; é um poliéster alifático, de biodegradabilidade comprovada; produzido a partir de fontes renováveis[133]. Na FIG. 21 está representada a fórmula estrutural do PLA:

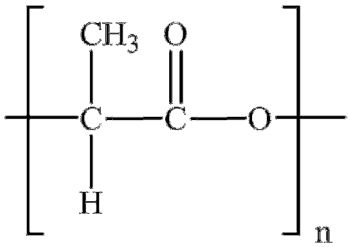


FIGURA 21: Fórmula estrutural do PLA.

4.1.8 Poli(hidroxibutirato) - PHB:

PHB ou Polihidroxibutirato: procedente da PHB Industrial S/A, *Biocycle®*; poliéster alifático, de biodegradabilidade comprovada; produzido a partir de fontes renováveis[134]. Na FIG. 22 está representada a fórmula estrutural do PHB:

$$-\{ O-CH(CH_3)-CH_2-(C=O) \}_n -$$

FIGURA 22. Fórmula estrutural do PHB.

4.1.9 Talco

O talco (silicato de magnésio) empregado nas incorporações em PP, HMSPP e 50% PP/HMSPP foi o M-200 (malha 200 mesh), fornecido pela empresa Minérios Ouro Branco. O talco é quimicamente inerte, hidrofóbico, estável química e termicamente. A proporção de uso recomendada é de 0,1 a 3 partes da matriz polimérica[135]. Na produção de espumas, a temperatura ótima para maximizar a expansão é reduzida em função de um maior teor de talco, devido à menor distância de difusão em relação a um núcleo estabilizado mais próximo. Na FIG. 23 está representada a fórmula estrutural do talco:

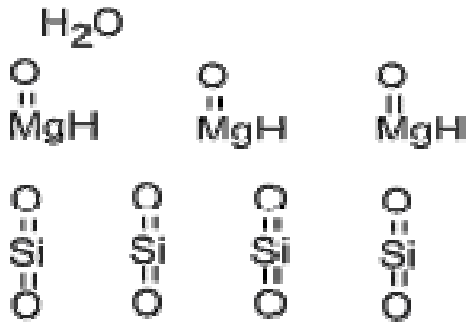


FIGURA 23. Fórmula estrutural do talco.

4.1.10 Glicerol

O glicerol (glicerina) foi empregado como plastificante[136],[137], na proporção de 25% em peso, nas amostras contendo bagaço de cana de açúcar – Glicerol, 99,5% USP, da Cognis. Na FIG. 24 está representada a fórmula estrutural do glicerol:

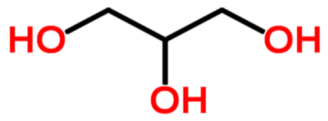


FIGURA 24. Fórmula estrutural do glicerol.

4.1.11 Anidrido Maleico

O anidrido maleico da Polybond 3200 foi usado como agente de compatibilização[138], 1% em peso, em amostras contendo bagaço de cana-de-açúcar. Na FIG. 25 está representada a fórmula estrutural do anidrido maleico.

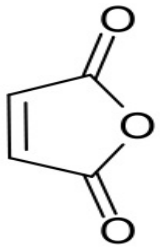


FIGURA 25. Fórmula estrutural do anidrido maleico.

4.2 Amostras

4.2.1 Base: Matriz Polimérica

A base termoplástica utilizada como matriz polimérica em todas as formulações com polímeros sintético e natural (bagaço de cana-de-açúcar) foi a mistura: 50% PP e 50% HMSPP.

4.2.2 Matriz polimérica com Polímeros Sintéticos (PHB, PLA e PHB/PLA) e Polímero Natural (bagaço de cana-de-açúcar)

Na FIG. 26 está representado um esquema simplificado das composições preparadas, tomando como base, a matriz polimérica (PP/HMSPP),à qual foram adicionadas: 10, 15, 30 e 50% de PHB, PLA e bagaço de cana-de-açúcar. Foi adicionado 10% de PVA em todas as composições contendo bagaço de cana-de-açúcar, em prol da compatibilização entre fibra e matriz polimérica.

Foram efetuadas misturas entre PHB e PLA, nas seguintes composições:

- ✓ 12,5% PHB + 37,5% PLA + 50% PP/HMSPP;
- ✓ 38% PHB + 38% PLA + 24% PP/HMSPP;
- ✓ 75% PHB + 25% PLA.

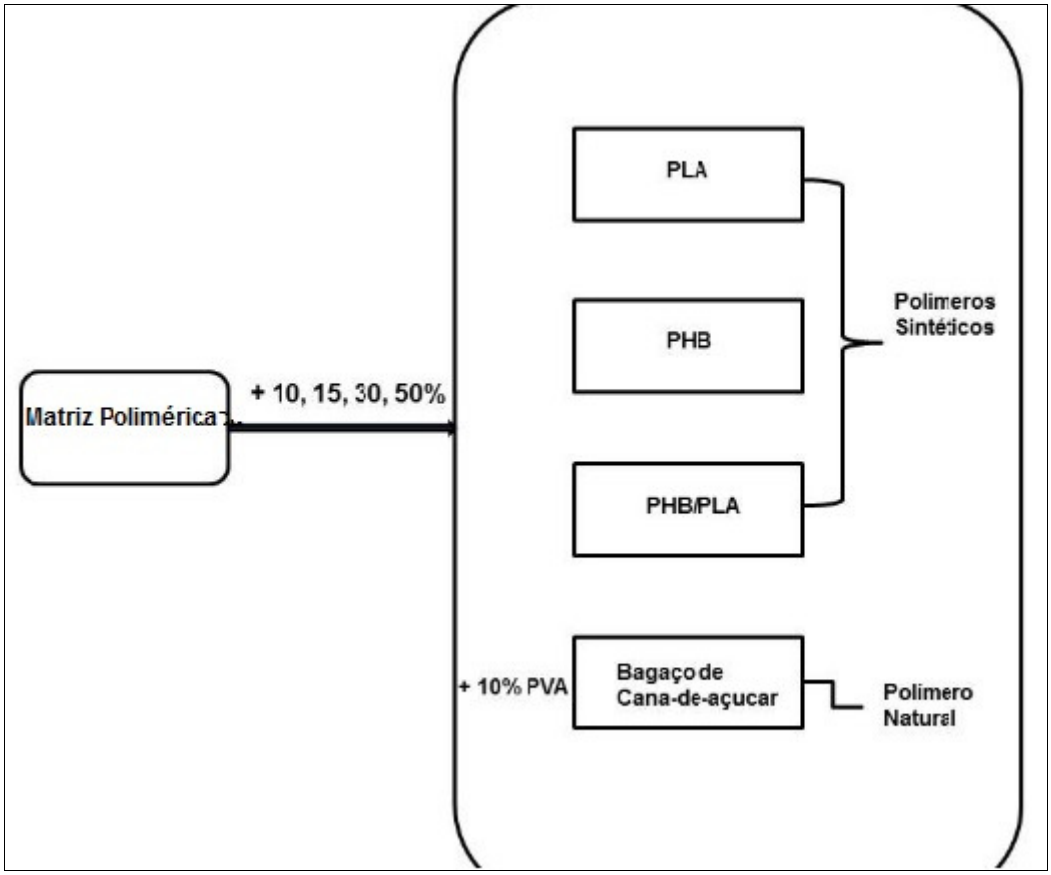


FIGURA 26. Esquema simplificado das principais amostras envolvidas.

4.2.3 Matriz polimérica com: Bagaço de cana-de-açúcar, PVA, glicerina, talco e anidrido maleico

Algumas composições foram preparadas com o objetivo de estudar a compatibilização de PVA, talco e anidrido maleico com bagaço de cana-de-açúcar:

- ✓ 50% bagaço de cana-de-açúcar em matriz polimérica + 20% PVA;
- ✓ 50% bagaço de cana-de-açúcar em matriz polimérica + 20% PVA + 2% talco;
- ✓ 50% bagaço de cana-de-açúcar em matriz polimérica + 20% PVA + 2% talco + 1% de anidrido maleico.

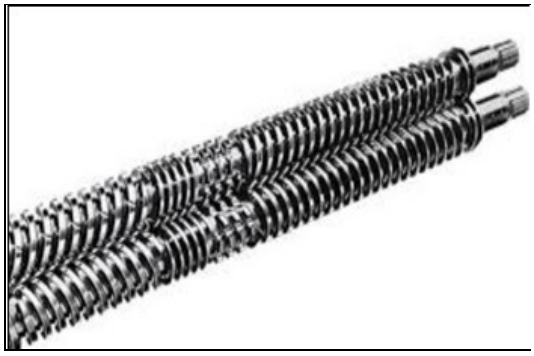
Também foi estudado o glicerol, no teor de 25%, como agente de compatibilização do bagaço de cana-de-açúcar, nas composições:

- ✓ 10% bagaço de cana-de-açúcar em matriz polimérica;
- ✓ 30% bagaço de cana-de-açúcar em matriz polimérica e
- ✓ 50% bagaço de cana-de-açúcar em matriz polimérica.

4.3 Preparação das Amostras

4.3.1 Homogeneização

A Matriz Polimérica (PP/HMSPP) e todas as suas composições foram homogeneizadas em extrusora Haake Rheomex 332 p, equipada com rosca dupla, operando na taxa L/D 3: 1,33 e taxa de compressão x/y 19/33; na FIG. 27 é apresentado o conjunto rosca dupla e extrusora, usado na homogeneização das amostras.


(a)

(b)

FIGURA 27. Rosca dupla (a) e extrusora Haake (b).

Foi estabelecido o perfil de temperatura apresentado na TAB. 2.

TABELA 2: Perfil de temperatura usado na homogeneização, com extrusora operando a 100 rpm e matriz circular de 4 mm.

Zona	E1	E2	E3	E4	D2	D1
Temperatura (ºC)	175	200	210	220	200	200

(E1=zona de alimentação; E2 e E3=zona de compressão; E4=zona de cisalhamento da rosca de extrusão; D2 e D1=matriz)

No processo de extrusão, o material sólido (em pellets) é introduzido na extrusora (FIG. 28), por meio de um funil e, subsequentemente, por ação da gravidade, passa pela etapa de alimentação, seguida da compressão e do cisalhamento. Na zona de cisalhamento, o material está completamente no estado fundido.

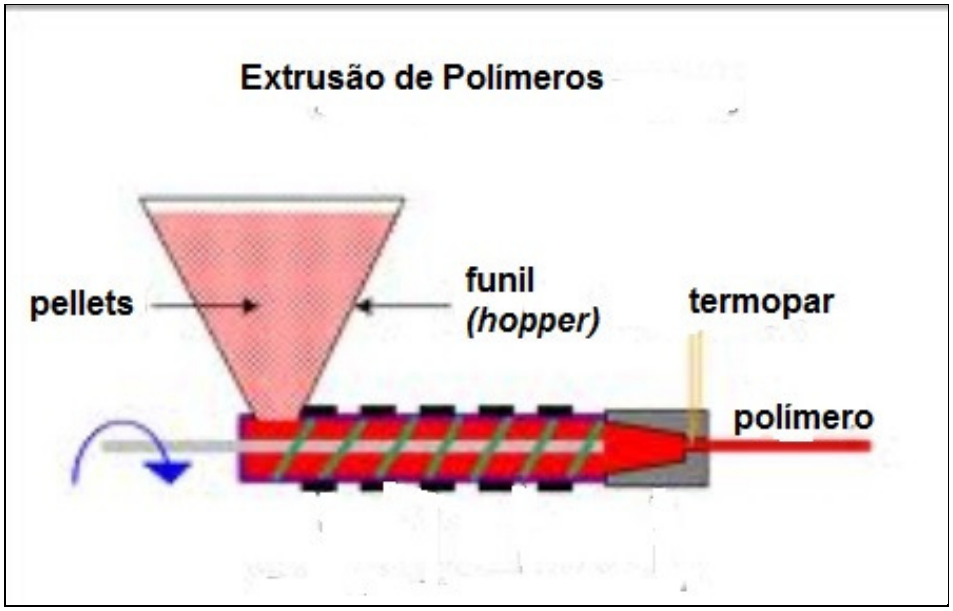
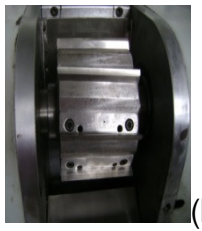


FIGURA 28. Esquema de extrusão

Em seguida, o filamento de polímero fundido que deixa a matriz passa por um reservatório de água, antes de ser direcionado para a granuladora Primotécnica (FIG. 29

(a, b), onde adquire a forma de grãos (c), e portanto, pronto para ser submetido ao processo de espumagem física.

(a)

(b)

(c)

FIGURA 29. Granuladora Primotécnica (a), faca de corte (b) e composição com bagaço homogeneizada (c).

4.3.2 Espumagem

A extrusão de espumas pela injeção direta de gás – espumagem física – pode ser resumida em 5 itens: fusão dos *pellets*, injeção e mistura do gás líquido na massa fundida, resfriamento e modelagem do fundido na condição de expansão, espumagem do fundido pelo gás de expansão e finalmente, resfriamento da espuma[139].

As amostras homogeneizadas foram submetidas a extrusão sob pressão, pelo método físico de expansão, empregando CO_2 (dióxido de carbono) como agente de sopro, operando com pressão em torno de 30 bar (ou aproximadamente 30 $kgf.cm^{-2}$). Na FIG. 30 está apresentado a extrusora com a válvula de pressão acoplada para a entrada do agente de sopro.

(a)

(b)

FIGURA 30. Foto da extrusora Haake com válvula de pressão (a) e detalhe do manômetro especial utilizado (b).

A espumagem foi efetuada com a extrusora Haake Rheomex 332 p, operando na taxa L/D 3: 1,33 e taxa de compressão x/y 19/33. Foi usada mono-rosca específica para espumagem, conforme mostrado na FIG. 31.

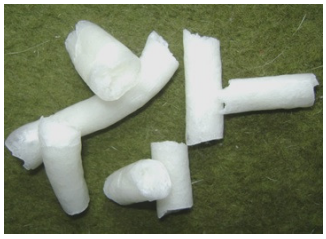
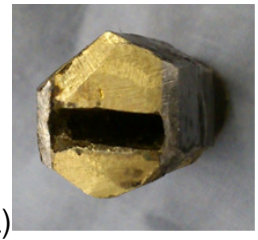
FIGURA 31. Mono-rosca específica para espumagem

Foi estabelecido o perfil de temperatura apresentado na TAB. 3, com pequenos ajustes durante o processamento, em prol da otimização de espumagem:

TABELA 3: Perfil de temperatura usado na homogeneização, com extrusora operando a 30 rpm, matriz circular de 4 mm e pressão de CO_2 em torno de 30 bar (aproximadamente 30 kgf.cm^{-2}).

Zona	**E1**	**E2**	**E3**	**E4**	**D2**	**D1**
Temperatura (ºC)	175	200	210	220	200	23

A utilização da matriz circular na produção de espumas dificulta a caracterização das espumas estruturais, de forma cilíndrica e rígida ao tato, devido à alta densidade. Procedeu-se, então, à modificação da matriz circular, de área 13 mm^2,para matriz retangular, de área 27 mm^2, acoplada a um adaptador desenvolvido para minimizar a dissipação de calor. Entretanto, a dificuldade em obter um corpo de prova “pronto” para os testes ainda persistiu, conforme evidenciado na FIG. 32.


(a)

(b)

(c)

FIGURA 32. Espumas cilíndricas estruturais (a), matriz retangular (b) e matriz retangular em operação acoplado a adaptador (c).

Dando continuidade à busca de uma forma definida, afim de efetuar caracterizações confiáveis e reproduzíveis, o próximo passo consistiu em utilizar um dispositivo para a padronização das espumas, após a saída da matriz, conforme mostrado na FIG. 33.

(a)

(b)

FIGURA 33. Dispositivo usado na coleta de amostra (a) e amostras com forma retangular (b).

4.3.3 Degradação Induzida

4.3.3.1 Tratamento térmico em estufa

A degradação induzida por aquecimento em estufa com ventilação forçada de ar foi realizada nas temperaturas: 120ºC, 160ºC e 200ºC, no período de 96 horas.

Após o período de aquecimento, os corpos de prova foram pesados e enterrados no inóculo de terra para jardinagem. Foram efetuadas, quinzenalmente, pesagens, para compor o gráfico de perda de massa, em função do tempo, para o teste de enterro em solo (*Soil Burial Test*). Após 6 meses, os espécimes foram desenterrados e submetidos a mais testes de caracterização.

4.3.3.2 Tratamento via irradiação gama

A degradação induzida por irradiação gama foi realizada nas doses: 50, 100, 150, 200 e 500 kGy. Após submetidos às doses de irradiação gama, os corpos de prova foram previamente pesados e enterrados no inóculo específico. Foram efetuadas, quinzenalmente, pesagens, para compor o gráfico de perda de massa, em função do tempo, para o teste de enterro em solo (*Soil Burial Test*). Decorrido o período de 6 meses, os corpos de prova foram desenterrados e submetidos a mais testes de caracterização.

4.4 Caracterizações

Na FIG. 34 está representado o fluxograma das caracterizações que serão efetuadas nas amostras homogeneizadas e espumadas.

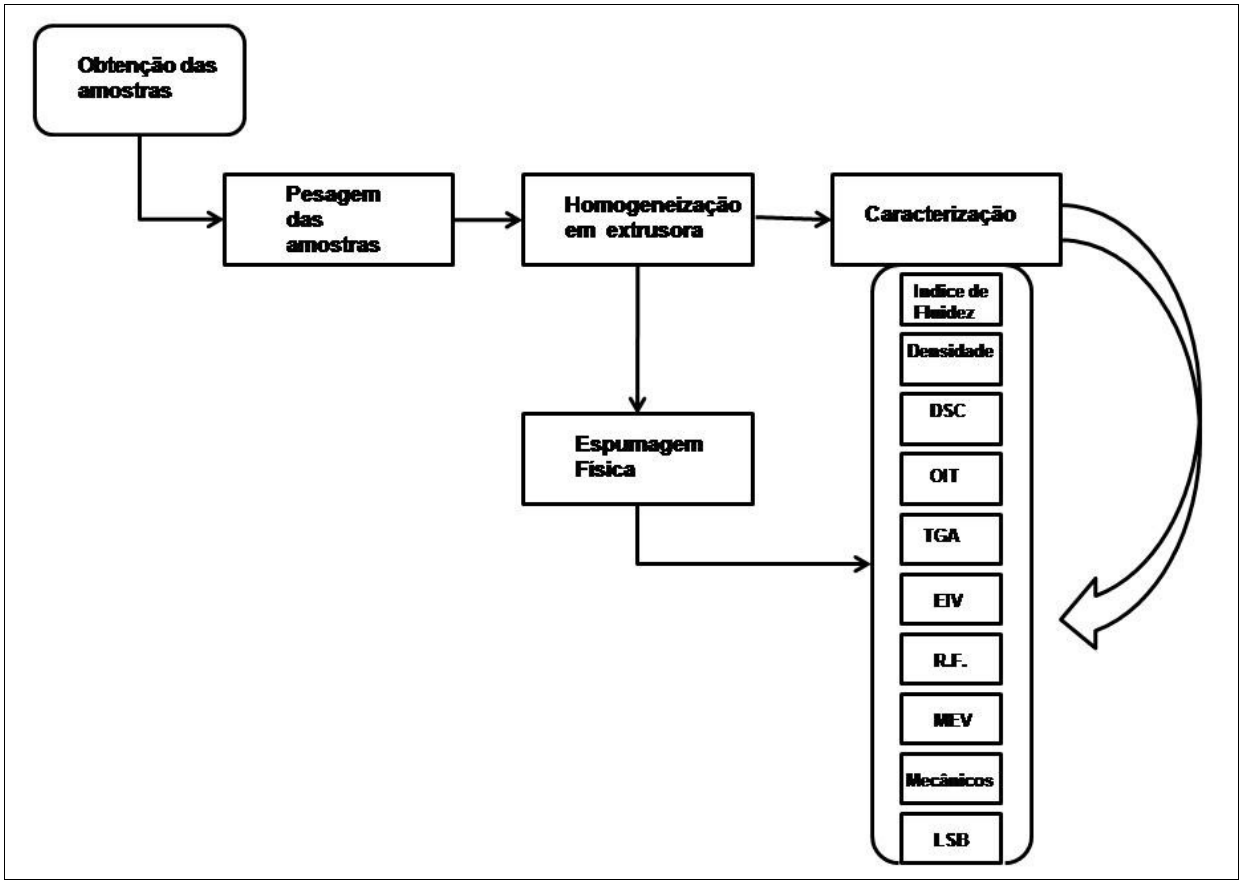


FIGURA 34. Fluxograma simplificado da caracterização das amostras.

4.4.1 Indice de fluidez (IF)

O índice de fluidez é outro parâmetro que indica a viscosidade do fundido do polímero, a uma determinada temperatura e é definido como a quantidade de polímero (em gramas) extrudado através do plastômetro, durante 10 minutos. O ensaio é realizado segundo o método ASTM D1238[140].

O índice de fluidez está intimamente relacionado com a Resistência do Fundido do polímero; quanto maior for o resultado obtido para Índice de Fluidez, menor será o resultado apresentado para Resistência do Fundido.

O índice de Fluidez foi empregado como uma variável de controle do PP modificado por irradiação gama (HMSPP), na seleção de materiais para o desenvolvimento das espumas. Um rápido aumento de cisões de cadeia das macromoléculas de PP e, consequentemente, uma redução no peso molecular, é evidenciado pelo aumento do índice de Fluidez.

4.4.2 Densidade

A determinação da densidade é usada para caracterizar determinadas propriedades de um produto ou material; é uma propriedade física da matéria, assim como odor, cor, ponto de fusão e ponto de ebulição. A densidade de sólidos e líquidos, segundo o Sistema Internacional de Unidades é expressa em quilograma por metro cúbico ($kg.m^{-3}$).

A densidade absoluta é uma propriedade específica, isto é, cada material tem uma densidade própria que o identifica e o diferencia das outras substâncias. A densidade de um sólido é função da temperatura e, principalmente, da natureza da sua estrutura cristalina.

As análises de densidade foram determinadas segundo o método ASTM D 1622[141].

4.4.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O calorímetro exploratório diferencial (DSC) mede a diferença entre o fluxo de calor de uma amostra e um cadinho de referência, quando ambos são expostos ao mesmo programa de temperatura. Um fluxo de calor corresponde à energia transmitida, que é medida em Watts ou mW. A energia de integração, com relação ao tempo, resulta numa quantidade de energia expressa em mWs = mJ. A energia transmitida corresponde a uma mudança igual na entalpia da amostra. Quando a amostra absorve energia, a mudança de entalpia é endotérmica; quando a amostra libera energia, o processo é chamado exotérmico. As determinações de DSC fornecem informações sobre: efeitos

térmicos na forma de picos, caracterizados por mudança de entalpia e faixa de temperatura. Exemplos de tais efeitos térmicos incluem: fusão, cristalização, transição sólido-sólido, reação química.

Para obter a janela de temperatura de processamento do polímero é fundamental conhecer o ponto de fusão e sua resposta térmica durante o processo de aquecimento. O Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC) foi usado para estudar os comportamentos endotérmico e exotérmico dos materiais e determinar a cristalinidade das amostras. A cristalinidade das amostras testadas foi calculada, usando a relação:

Grau de cristalinidade = $X_{DSC}(\%) = \left(\frac{\Delta H_c}{\Delta H_T}\right) 100$

onde $\Delta H_{teórico}$ é a entalpia do PP 100% cristalino = 209 J/g[142].

As medidas foram obtidas usando o equipamento DSC-821 Differential Scanning Calorimeter, Mettler-Toledo (STAR software V3.10), numa taxa de aquecimento de 10°C / min., em atmosfera de nitrogênio, em amostras pesando aproximadamente 10 mg. O nitrogênio usado possui grau de pureza 99,999%, com nível de oxigênio menor que 1ppm (White Martins).O cadinho usado (*pan)* foi de alumínio, aberto, usando como referência, cadinho de alumínio, aberto, sem amostra. Para a primeira corrida, a célula foi aquecida a partir da temperatura ambiente até 200 °C e, seguida, numa taxa de 10°C/min, para a cristalização, até 50 °C. Uma segunda corrida foi iniciada imediatamente após a primeira, e completada usando as mesmas condições anteriores, de acordo com o método ASTM D3418[143].

4.4.4 Teste de indução oxidativa (OIT)

No modo DSC foram efetuados testes de indução oxidativa, registrando-se o tempo e a temperatura da ocorrência, conforme ASTM D-3895-07[144]. As determinações de OIT envolveram o registro da temperatura da ocorrência do início da degradação,

conforme o método: *Temperature dependent oxidative-induction time (TOIT) of irradiated and non-irradiated polypropylene – a new method* [145].

4.4.5 Termogravimetria (TG/DTG)

Para avaliar a variação da propriedade física massa da amostra, em função da temperatura (ou comportamento de decomposição do material), foi usado o Analisador Termogravimétrico TGA/SDTA 851 Mettler-Toledo, com termo-balança, apresentado na FIG. 15, segundo o método ASTM E1641[146].

Os testes foram programados para atmosfera de nitrogênio, na vazão de 50 $mL.min^{-1}$, na faixa entre 25 a 600°C, com taxa de aquecimento de 10°$C.min^{-1}$.As amostras foram colocadas em cadinhos de alumina, capacidade 40 µL e o nitrogênio usado possui grau de pureza 99,999%, com nível de oxigênio menor que 1 ppm (White Martins). O analisador termogravimétrico foi utilizado, com a finalidade de se obter os seguintes parâmetros:

- ✓ T_{onset} = temperatura inicial de degradação térmica, em cada estágio;
- ✓ T_{endset} = temperatura final de degradação térmica, em cada estágio;
- ✓ T_{peak}= temperatura do pico de degradação térmica, em cada estágio;
- ✓ Resíduo = quantidade de amostra degradada remanescente, em temperaturas superiores a 600° C;
- ✓ $\Delta T = T_{endset} - T_{onset}$, intervalo de temperatura onde ocorre a degradação da amostra.

A análise termogravimétrica é uma técnica que permite conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa em que elas adquirem composição química fixa, definida e constante e as temperaturas de início de decomposição, a cada patamar. São, portanto, observadas mudanças na temperatura de início de decomposição (T_{onset}).

4.4.6 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de Espectroscopia no Infravermelho (EIV) é adequada para a análise qualitativa de polímeros e suas blendas; é confiável, rápida e de baixo custo[147],[148].

O espectro Infravermelho deriva da absorção da luz que excita as vibrações moleculares. As posições das bandas de absorção no espectro fornecem informações sobre a presença ou ausência de grupos funcionais específicos numa molécula e, como um "todo", o espectro constitui uma "impressão digital" que pode ser usada para determinar a identidade da amostra. Uma diferença entre duas amostras indica que elas são compostas de diferentes componentes.

Para efeito de interpretação, o espectro de IV pode ser dividido em três regiões:

a) Região dos Grupos Funcionais (4000 cm^{-1} a 1200 cm^{-1}). Esta é a região onde ocorre a maioria das vibrações de estiramento das ligações mais representativas dos grupos funcionais das moléculas orgânicas;

b) Região da Impressão Digital (*fingerprint*) da molécula (1300 cm^{-1} a 900 cm^{-1}). São absorções características das deformações angulares. Essa região do espectro é bastante complexa por apresentar um grande número de bandas de absorção - cada molécula apresenta um padrão de absorção característico e único, como padrão de absorção característico e único, como se fosse uma impressão digital da substância.

c) Região das deformações angulares fora do plano. É representada principalmente pela faixa de frequência que vai de 400 cm^{-1} a aproximadamente 1000 cm^{-1}.

Os espectros de absorção na região do infravermelho apresentados pelos materiais analisados foram registrados na faixa espectral de 400 – 4000cm^{-1}, no espectrofotômetro Nexus 6700 da Thermo Nicolet, MID-FTIR, usando reflectância Total Atenuada (ATR). Antes de cada análise a linha base é estabelecida automaticamente, com uma "corrida em branco", ao ar, de 32 varreduras. As amostras são analisadas em contato direto com a ponta de diamante e os espectros são obtidos após 64 varreduras.

4.4.7 Resistência do fundido (RF)

A resistência do Fundido depende dos entrelaçamentos entre as cadeias moleculares que aumentam em função do aumento da massa molar.

O equipamento usado para a avaliação da resistência do fundido envolve uma extrusora mono-rosca de laboratório, acoplada a um aparelho Rheotens, com dispositivo de aplicação da força, a uma dada aceleração, para avaliação da resistência do filamento fundido[149]. Este conjunto permite que as amostras sejam estiradas uniaxialmente, registrando-se a força tênsil em função da velocidade tangencial das roldanas do Rheotens. A máxima força tênsil atingida durante o teste é definida como a Resistência do Fundido (RF). As condições experimentais utilizadas foram as seguintes: temperatura da matriz = 190ºC; velocidade de extrusão = 10,0 rpm; diâmetro do capilar = 2,0 mm; distância entre roldanas = 0,2 mm, aceleração constante de 6,0 mm/s^2.

Na FIG. 35 é mostrado o esquema de uma extrusora em operação, acoplada ao equipamento Rheotens.

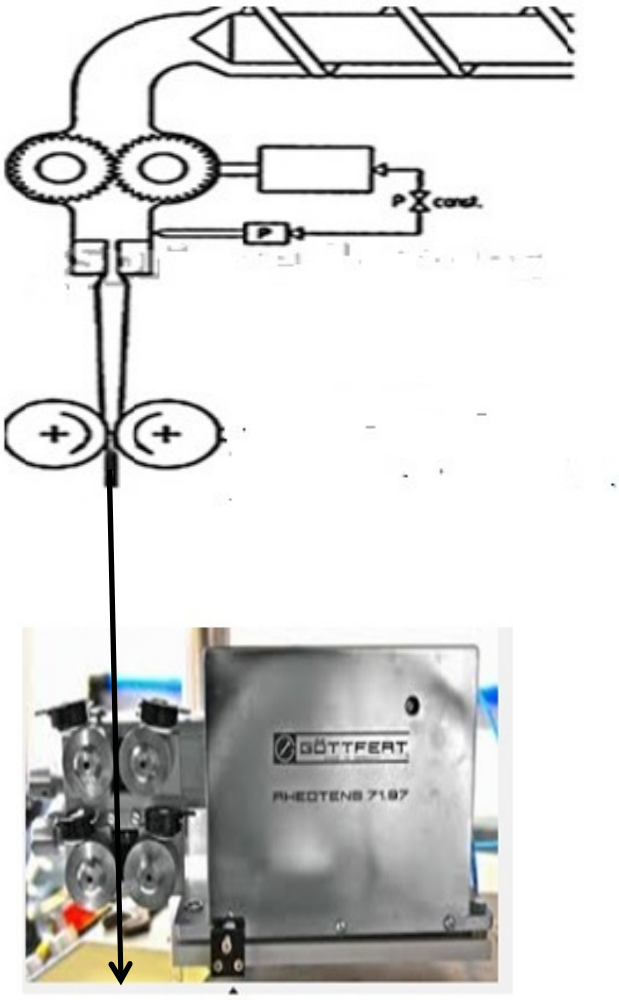


FIGURA 35. Esquema de extrusora acoplada ao equipamento Rheotens 71.97 para medida de Resistência do Fundido.

4.4.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) consiste num método de imagens de alta resolução para avaliação de superfícies[150]. O MEV usa elétrons para a formação de imagens, enquanto que o microscópio comum usa luz visível; conseqüentemente, as vantagens do MEV consistem numa maior ampliação (> 100.000

vezes) e numa maior profundidade do campo investigado, de até 100 vezes àquela do microscópio de luz. Na FIG. 36 está representado o esquema simplificado do fundamento teórico do microscópio eletrônico de varredura:

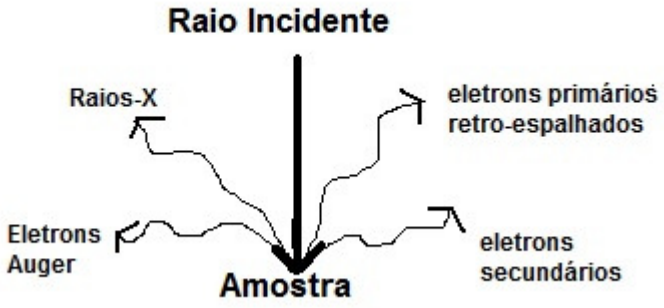


FIGURA 36. Princípio básico do microscópio eletrônico de varredura.

O Microscópio Eletrônico de Varredura, marca PHILIPS XR-30alocado no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do IPEN-CNEN/SP, foi utilizado para analisar as amostras espumadas, com o objetivo de avaliar suas características morfológicas. As amostras foram previamente mergulhadas durante 1 hora em nitrogênio líquido e após, cuidadosamente fraturadas e revestidas as seções transversais com ouro, usando o *sputter coater* Balzers SCD 050.

4.4.9 Força e alongamento na ruptura

Os ensaios mecânicos foram realizados no texturômetro TA-HDi (Stable Micro Systems Texture Analyser), célula de carga de 5 kg, operando com taxa de deformação de 10 mm/s, à temperatura ambiente. O analisador de textura/texturômetro TA HDi permite a realização de ensaios mecânicos fundamentais, empíricos e imitativos, importantes em diferentes áreas, p.ex. textura de produtos agroalimentares, ciência dos materiais, farmácia e cosmética, reologia de sólidos, semissólidos, pastas, pós e sistemas granulares. Os diversos acessórios de medida permitem o estudo de diferentes amostras

e a aplicação de diferentes metodologias: compressão uniaxial, penetração(*puncture*), extensão uniaxial, fratura/torção, extrusão, corte/laminação. Na FIGURA 37 está apresentado o texturômetro usado nas análises de força em função de deformação na ruptura:

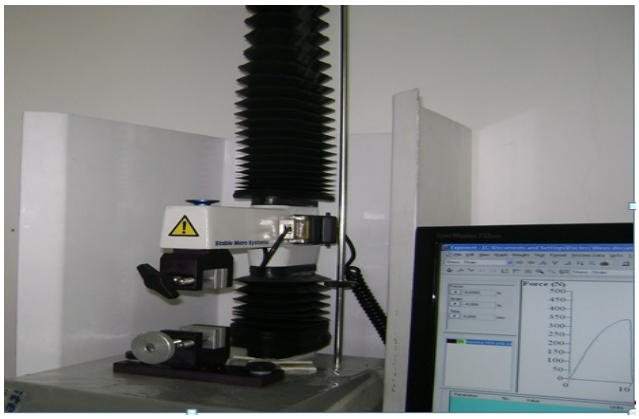


FIGURA 37. TexturômetroTA HDI, Stable Microsystems Texture Analyzer.

4.4.10 Enterro em solo (SBT)

Os métodos de teste de enterro em solo (*Soil burial test*) em plásticos foram estabelecidos e padronizados para testar a resistência dos plásticos aos microrganismos, em função da mudança de massa[151],[152],[153].O material é enterrado, sob condições controladas de temperatura (24°C) e umidade relativa(80%); a análise típica efetuada após o “enterro em solo” é a avaliação da perda de massa.

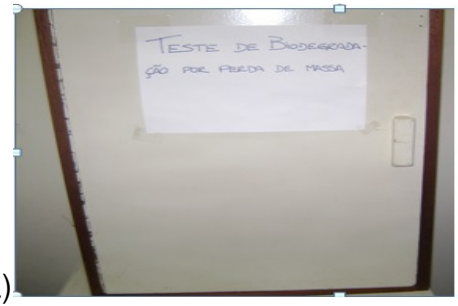
Alíquotas das amostras homogeneizadas e espumadas foram enterradas em béqueres de capacidade 1000 ml, contendo inóculo específico para jardinagem, com teor de água de aproximadamente 20%, em peso. Os recipientes foram mantidos em condições específicas de temperatura e umidade (24° C ± 1° C/umidade relativa 80%). As avaliações foram realizadas a partir de 1 mês de exposição no solo, com as amostras cuidadosamente limpas com escova e toalha, antes da pesagem em balança analítica

digital, modelo BP210D, Sartorius AG, RFA. A taxa de variação da massa foi determinada em função do tempo, de acordo com a equação(1):

$$T(\%) = \frac{m_o - m_t}{m_o} \times 100 \qquad (1)$$

Onde m_o é a massa inicial da amostra, no tempo t_o e m_t é a massa da amostra no tempo t, após enterro em solo.

Na FIG. 38, béqueres contendo inóculo e amostras e armário fechado para condicionamento das amostras, sob condições controladas de temperatura e umidade relativa:

(a)


(b)

FIGURA 38. Béqueres contendo inóculo com as amostras (a) e armário (b).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Seleção do HMSPP, a ser incorporado com 50% de PP (matriz polimérica)

As 12 amostras de HMSPP preparadas conforme apresentado na FIG. 15, foram analisadas para Índice de Fluidez e Resistência do Fundido; na TAB. 4 são apresentados os resultados obtidos:

TABELA 4: Seleção de HMSPP para composição da matriz polimérica.

Amostras	Índice de Fluidez, 230ºC (g.10 cm^{-1})	Resistência do Fundido 190ºC(cN)	Amostras	Índice de Fluidez, 230ºC (g.10 cm^{-1})	Resistência do Fundido 190ºC(cN)
A	7,7	7,4	1	7,5	8,6
B	10,5	Zero	2	8,3	7,5
C	7,0	9,8	3	6,8	10,6
D	2,7	35,0	4	7,1	9,5
E	5,1	20,0	-	-	-
F	4,6	21,0	-	-	-
G	6,6	11,2	-	-	-
H	4,2	23,5	-	-	-

A amostra B foi descartada para uso, pois apresentou resultados indesejáveis tanto para índice de fluidez como para resistência do fundido. Foram formados dois grupos de HMSPP desta primeira seleção, de acordo com:

- ✓ Grupo GI: formado por A, C, F;
- ✓ Grupo GII: formado por D, E, G, H.

As amostras 1, 2, 3, 4 foram misturadas, dando origem ao grupo 5, de HMSPP

Os 3 grupos de HMSPP: GI, GII e 5**,** foram individualmente misturados com o PP, na proporção 50%, originando 3 matrizes poliméricas utilizadas nas composições com os polímeros naturais e sintéticos.

Na TAB. 5 são apresentados os resultados obtidos para as 3 matrizes poliméricas: GI/PP, GII/PP e 5/PP:

TABELA 5: Matrizes poliméricas usadas nas composições com polímeros naturais e sintéticos.

Amostras	Índice de Fluidez, 230ºC (g.10 cm^{-1})	Resistência do Fundido 190ºC (cN)	Amostras	Índice de Fluidez, 230ºC (g.10cm^{-1})	Resistência do Fundido 190ºC (cN)
PP	3,6	0,3	PP	3,6	0,3
GI	6,5	10,4	5	7,5	9,2
GII	4,7	21,8	5/PP	4,5	9,1
GI/PP	5,7	8,9			
GII/PP	4,6	10,5			

GI/PP, GII/PP e 5/PP serão denominadas de MP (Matriz Polimérica), visando a uniformização de nomenclatura.

5.2 Caracterização da matriz polimérica

A matriz polimérica e espuma correspondente foram inicialmente analisadas no DSC, conforme mostrado na FIG. 39; os termogramas da FIG. 40 complementam o comportamento de ambos.

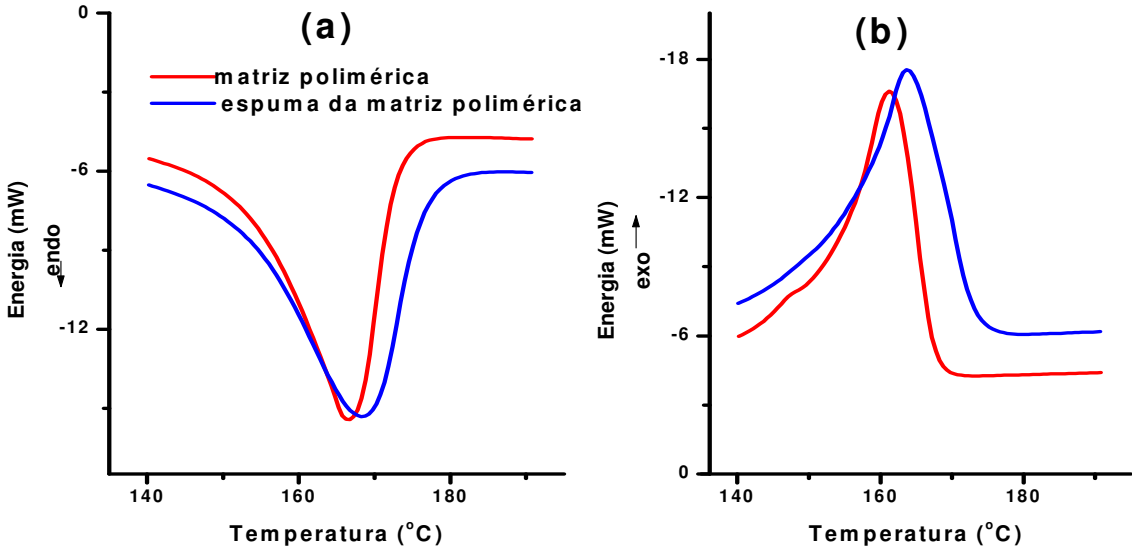
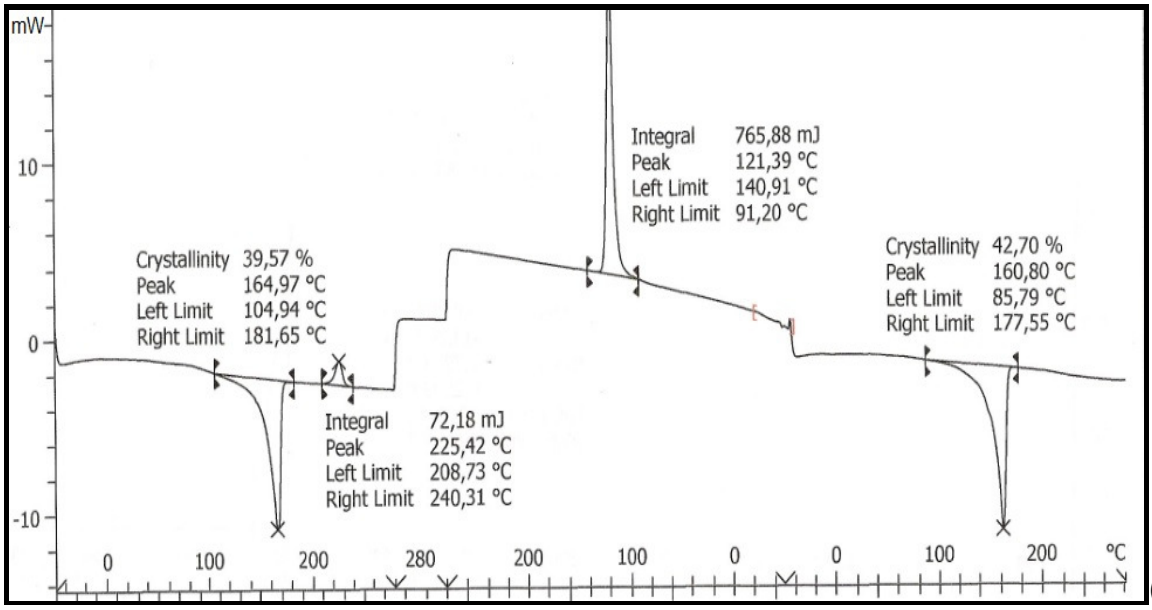
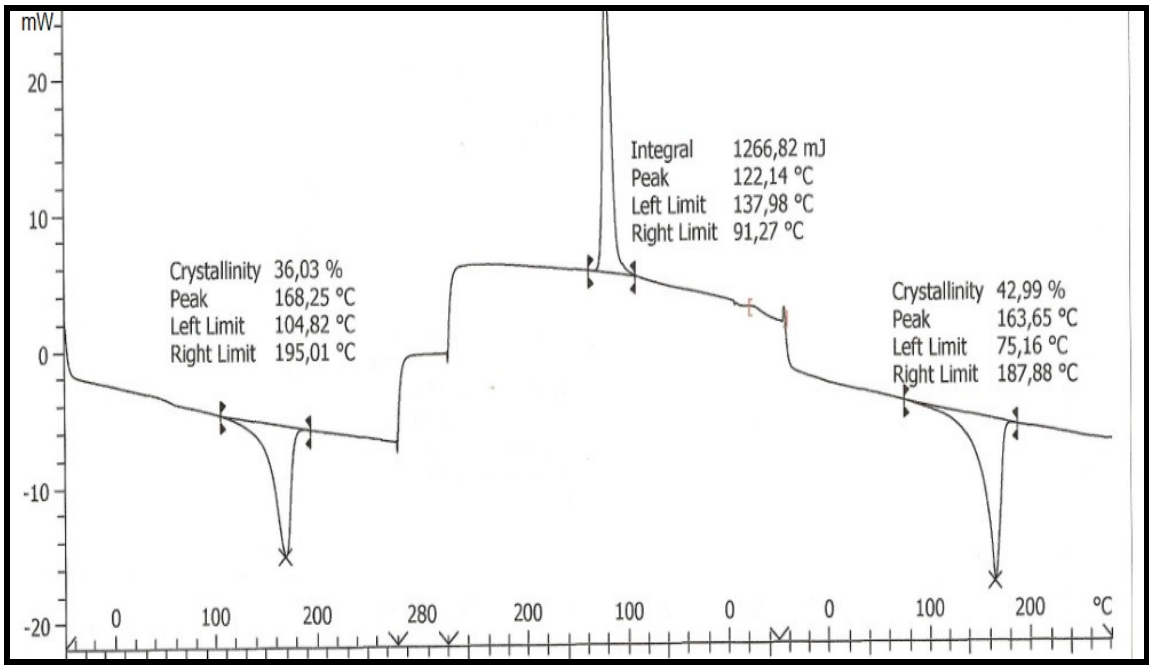


FIGURA 39. Fusão (a) e Cristalização (b) da matriz polimérica e sua espuma, a partir do DSC.

A FIG. 39 indica que a matriz polimérica e espuma correspondente apresentaram comportamento idêntico na investigação via DSC; deve ser ressaltado que a espuma apresentou um ligeiro aumento no ponto de fusão, ratificado no termograma apresentado na FIG. 40, a seguir:



(a)



(b)

FIGURA 40. Termograma completo da Matriz Polimérica (a) e sua espuma (b).

Na TAB. 6 são transcritos os resultados apresentados nos termogramas da FIG. 40 (a, b):

TABELA 6: Resumo do comportamento da mistura polimérica e sua espuma no teste de DSC.

	1º aquecimento		2º aquecimento	
	T_f (ºC)	**X (%)**	**T_c (ºC)**	**X (%)**
Matriz polimérica	165,0	39,6	160,8	42,7
Espuma matriz polimérica	168,3	36,0	163,7	43,0

A matriz polimérica e espuma correspondente apresentaram valores de temperatura de fusão e cristalinidade semelhantes, tanto no 1º aquecimento como no 2º aquecimento.

O teste de TGA apresentou para a Matriz Polimérica e sua espuma, o comportamento mostrado na FIG. 41.

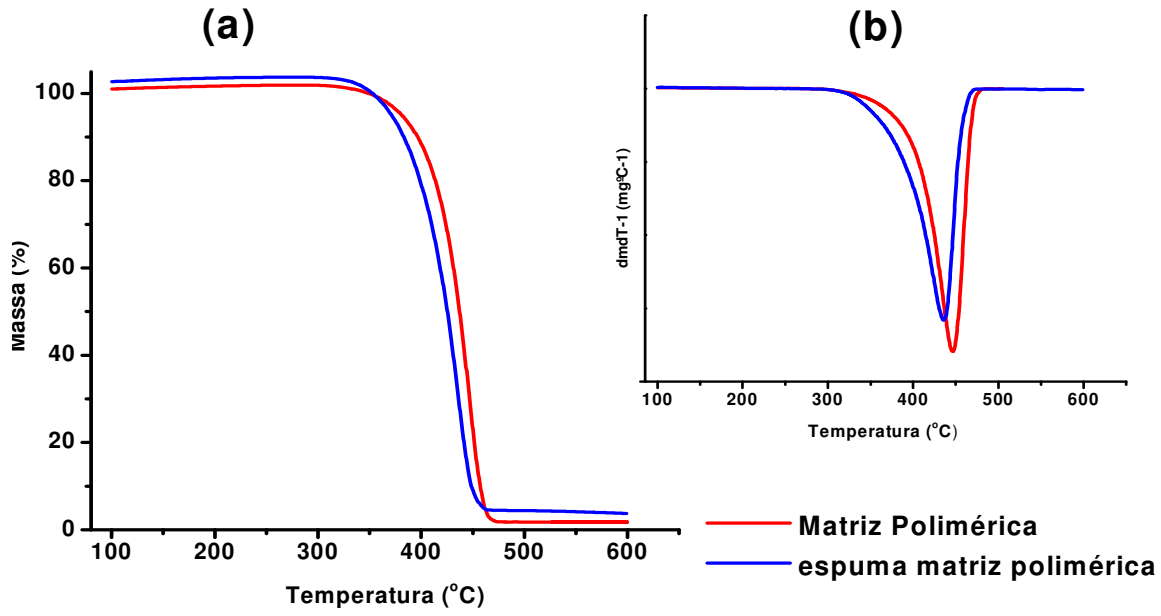


FIGURA 41. Curvas TG (a) e DTG (b) para a Matriz Polimérica e sua espuma.

A curva TG indica a variação de massa em função da temperatura enquanto a curva DTG representa a derivada da perda de massa versus tempo e o pico máximo de degradação. Na TAB. 7 são apresentados os valores obtidos para o comportamento da decomposição da matriz polimérica e espuma correspondente:

TABELA 7: Resumo do comportamento da mistura polimérica e espuma no teste de TGA.

	T_{onset} (ºC)	T_{endset} (ºC)	T_{peak} (ºC)	Resíduo (%)
Matriz polimérica	464,7	468,5	450,0	1,8
Espuma matriz polimérica	428,0	463,7	440,0	1,1

A matriz polimérica apresentou valores superiores aos da espuma correspondente, embora não significativos; é válido afirmar que ambos apresentaram desempenho semelhante para o teste TGA.

Os ensaios mecânicos realizados na matriz polimérica e espuma são apresentados na FIG. 42.

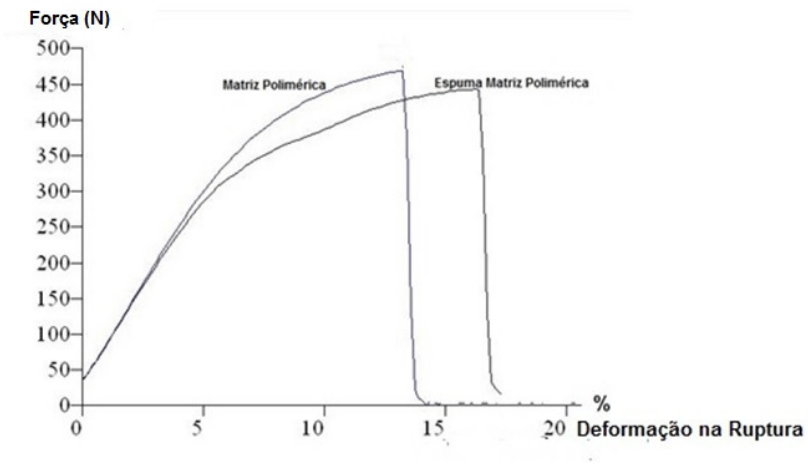


FIGURA 42. Comportamento mecânico da matriz polimérica e espuma.

As variações para Força (N) e Deformação na Ruptura (%) obtidas para a matriz polimérica e espuma são apresentadas nas FIG. 43 e 44, respectivamente:

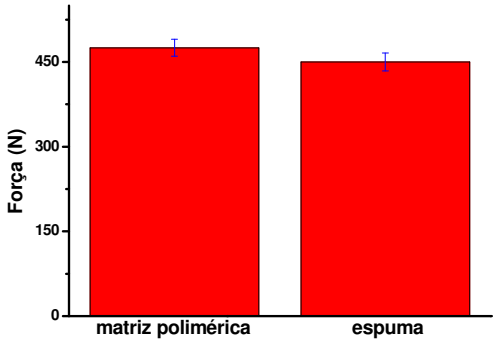


FIGURA 43. Força (N) para matriz polimérica e espuma.

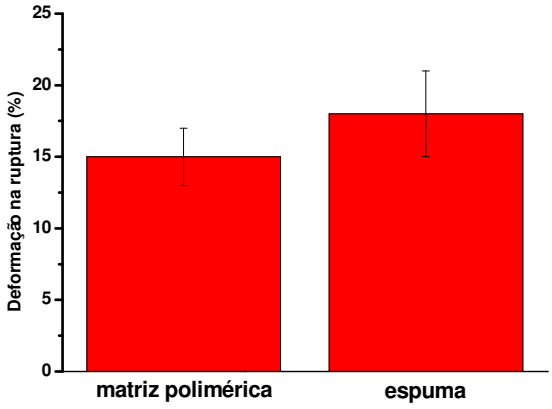


FIGURA 44. Deformação na ruptura para matriz polimérica e espuma.

Os resultados para os testes mecânicos indicam que a matriz polimérica e a espuma apresentaram valores muito próximos entre si; deve se ressaltar que a matriz apresentou valor de força um pouco superior à da espuma e que esta apresentou deformação na ruptura pouco superior à da matriz.

O ensaio de Espectroscopia no infravermelho revelou o comportamento mostrado na FIG. 45 para a matriz polimérica e sua espuma:

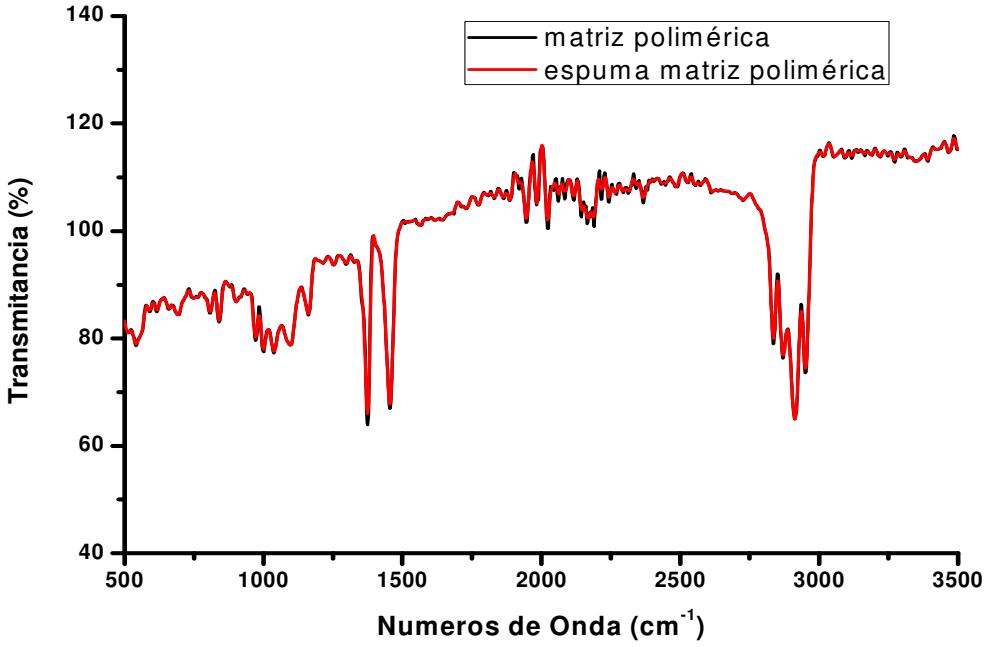


FIGURA 45. Espectros no infravermelho da matriz polimérica e sua espuma.

Os espectros infravermelhos obtidos para a matriz polimérica e espuma correspondente foram coincidentes entre si e são típicos do espectro do polipropileno[158]. Na FIG. 46 é apresentada a micrografia efetuada no MEV para a espuma preparada com a matriz polimérica, obtida por espumagem física, usando CO_2 como agente de sopro:

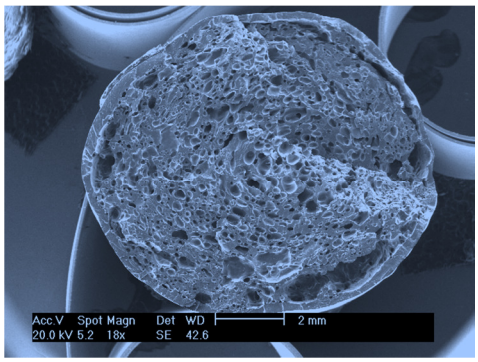


FIGURA 46 – Análise morfológica da espuma da matriz polimérica.

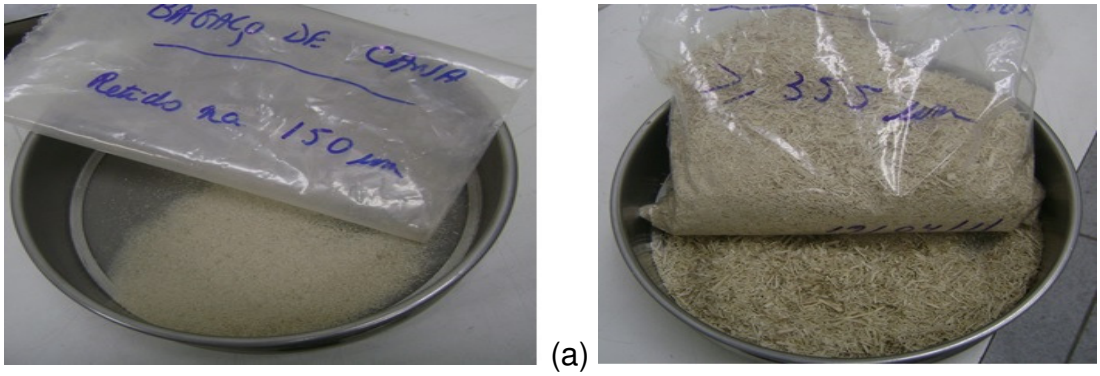
A micrografia apresentada na FIG. 46, correspondente à espuma da matriz polimérica, pertence à classe das espumas estruturais, de alta densidade e com células fechadas.

Em resumo, a matriz polimérica e sua espuma não apresentaram variações significativas em todos os ensaios realizados.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS COM BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

5.3.1 Estudo do tamanho de partícula

Inicialmente, procedeu-se à separação granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar seco, mostrado anteriormente na FIG. 17, a fim de estudar a influência do tamanho de partícula, na interação com a matriz polimérica. Na FIG. 47 estão apresentados os materiais segregados, em peneiras 150 µm e 355 µm, selecionadas aleatoriamente:



(a) (b)

FIGURA 47. Fotos do bagaço de cana-de-açúcar após segregação nas peneiras granulométricas: (a) 150 µm e (b) 355 µm.

Foram preparadas duas amostras contendo 10% de bagaço de cana-de-açúcar na matriz polimérica, com os dois tamanhos de partícula: 150 µm e 355 µm.

Nas TAB.8 e 9, respectivamente, são apresentados os resultados obtidos para as investigações efetuadas para: DSC e TGA, nas amostras homogeneizadas e espumadas contendo bagaço de cana-de-açúcar, nas duas granulometrias:

TABELA 8: DSC e TGA nas composições homogeneizadas de matriz polimérica com 10% de bagaço de cana-de-açúcar, tamanhos de partícula: (a) 150 µm e (b) 355 µm.

	T_f (ºC)	χ (%)	T_c (ºC)	χ (%)	T_{onset} (ºC)	T_{endset} (ºC)	Resíduo (%)
(a)	165,9	39,4	161,1	43,7	350,0	485,0	2,5
(b)	167,3	32,3	161,6	41,1	365,0	490,0	2,3

TABELA 9: DSC e TGA nas composições espumadas de matriz polimérica com 10% de bagaço de cana-de-açúcar, tamanhos de partícula (a) 150 µm e (b) 355 µm.

	T_f (ºC)	χ (%)	T_c (ºC)	χ (%)	T_{onset} (ºC)	T_{endset} (ºC)	Resíduo (%)
(a)	161,3	40,3	159,2	44,4	355,0	495,0	2,8
(b)	164,5	42,2	159,3	45,6	350,0	490,0	2,7

As FIG. 48 e 49 ilustram o comportamento das composições homogeneizadas e espumadas com 10% de bagaço de cana-de-açúcar, nos tamanhos de partícula150 µm e 355 µm, para as análises de DSC:

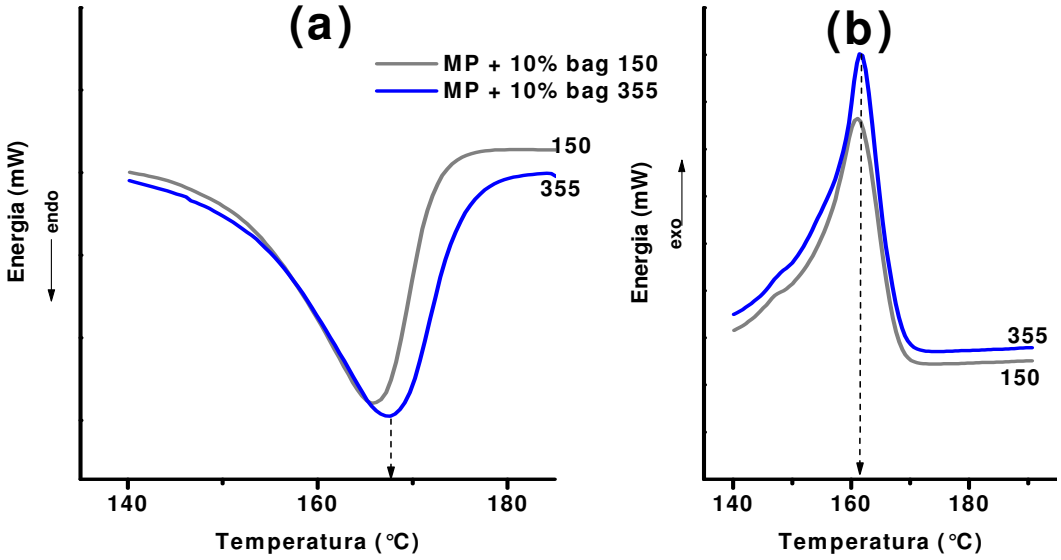


FIGURA 48. Fusão (a) e cristalização (b) dos compostos homogeneizados com 10% de bagaço de cana-de-açúcar nas granulometrias 150 µm e 355 µm, a partir do DSC.

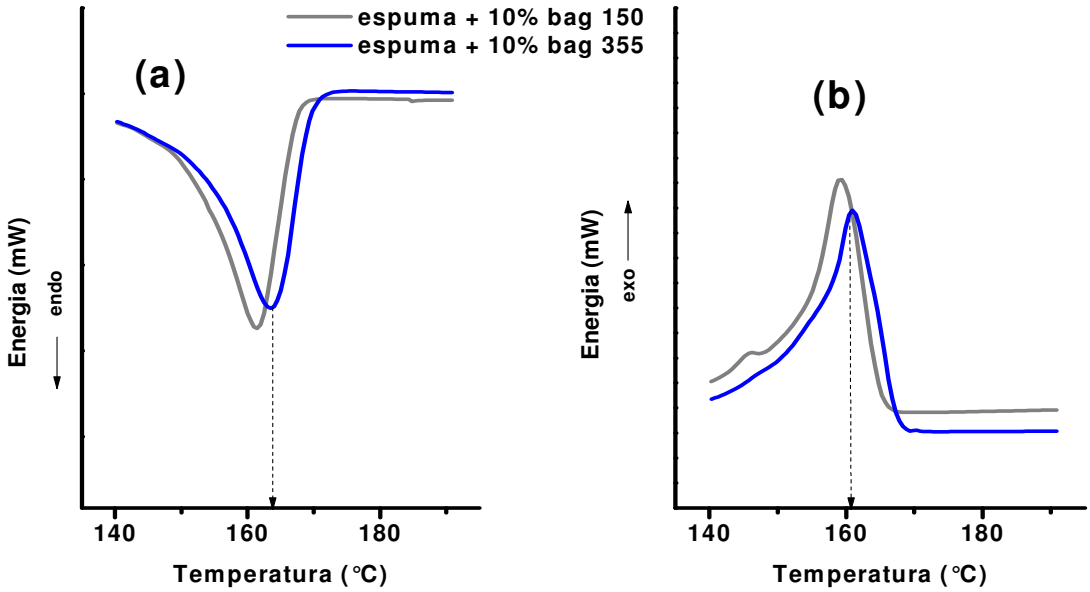


FIGURA 49. Fusão e cristalização dos compostos espumados com bagaço de cana-de-açúcar nas granulometrias: 150 µm e355 µm, a partir do DSC.

As FIG. 50 e 51 mostram o comportamento das composições homogeneizadas e espumadas com bagaço de cana-de-açúcar, com tamanhos de partícula150 µm e 355 µm, para as análises de TGA:

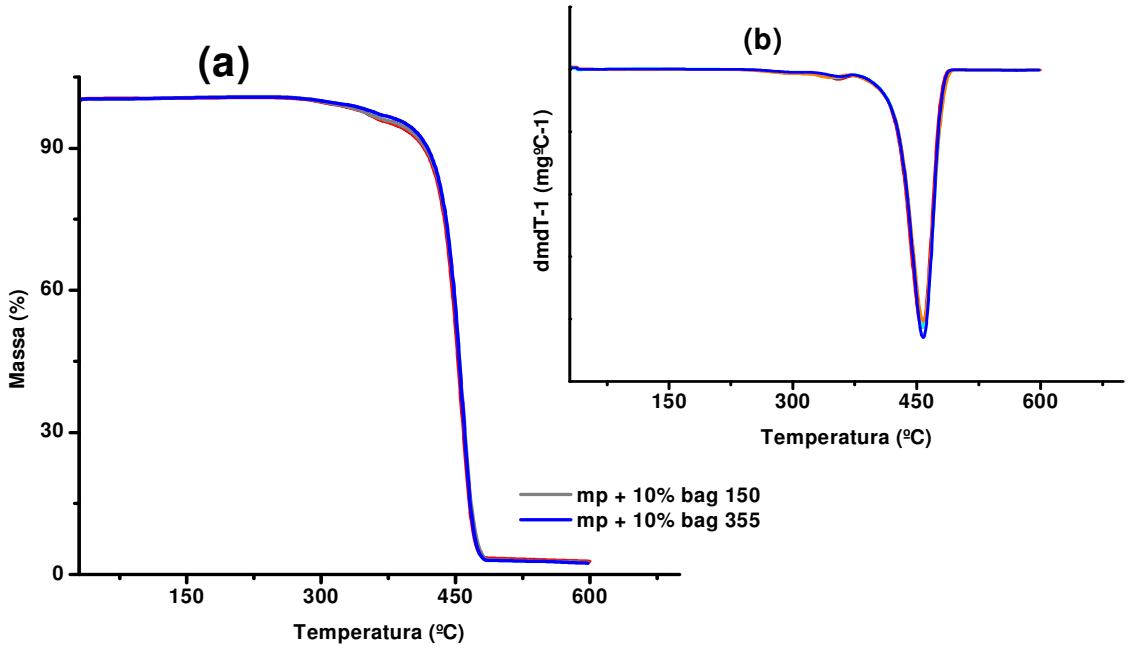


FIGURA 50. Curvas TG (a) e DTG (a) para compostos homogeneizados com bagaço de cana-de-açúcar, nas granulometrias 150 µm e 355 µm.

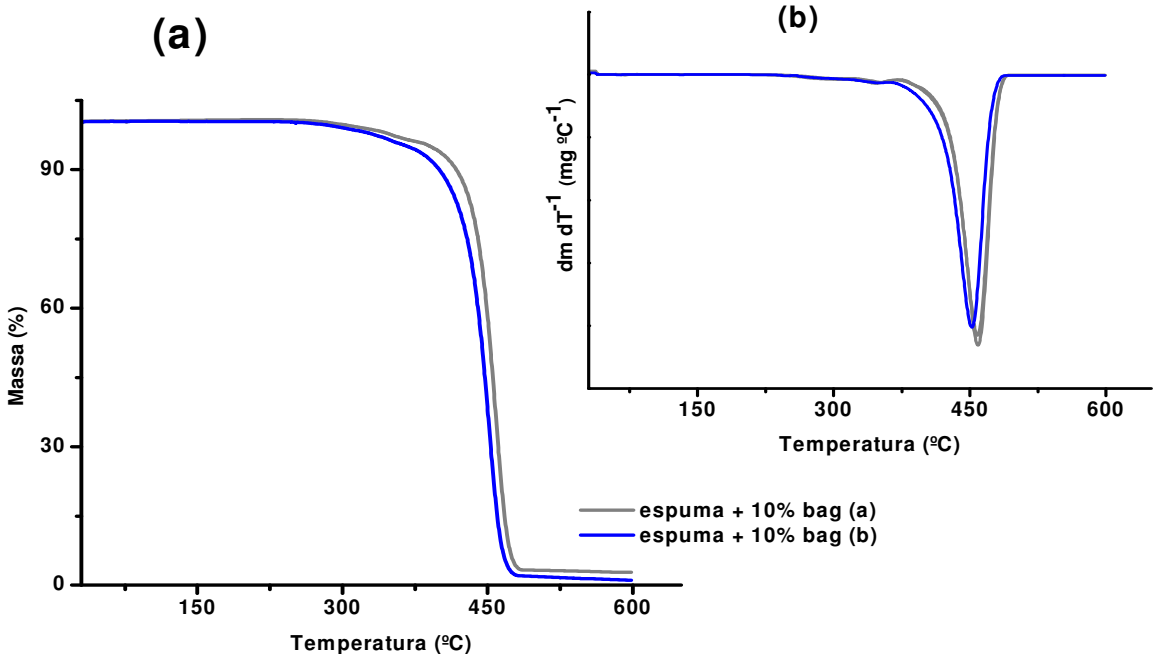


FIGURA 51. Curvas TG(a) e DTG(b) para compostos espumados com bagaço de cana-de-açúcar, nas granulometrias 150 µm e 355 µm.

Os resultados obtidos para as investigações efetuadas no DSC e TGA indicaram que não houve variação significativa para as composições de matriz polimérica contendo bagaço de cana-de-açúcar, com diferentes tamanhos de partícula: 150 e 355 µm, indicando interação eficaz com a matriz polimérica. Sendo assim, será utilizado o bagaço de cana-de-açúcar com tamanho de partícula 355 µm, em todas as composições com a matriz polimérica, em prol de uma racionalização dos trabalhos a serem desenvolvidos com o polímero natural bagaço de cana-de-açúcar.

5.3.2 Bagaço de cana-de-açúcar, 355 µm

A amostra de bagaço de cana-de-açúcar de 355 µm de tamanho de partícula foi submetida aos testes de DSC e TGA, cujos gráficos estão representados nas FIG. 52 e 53, respectivamente:

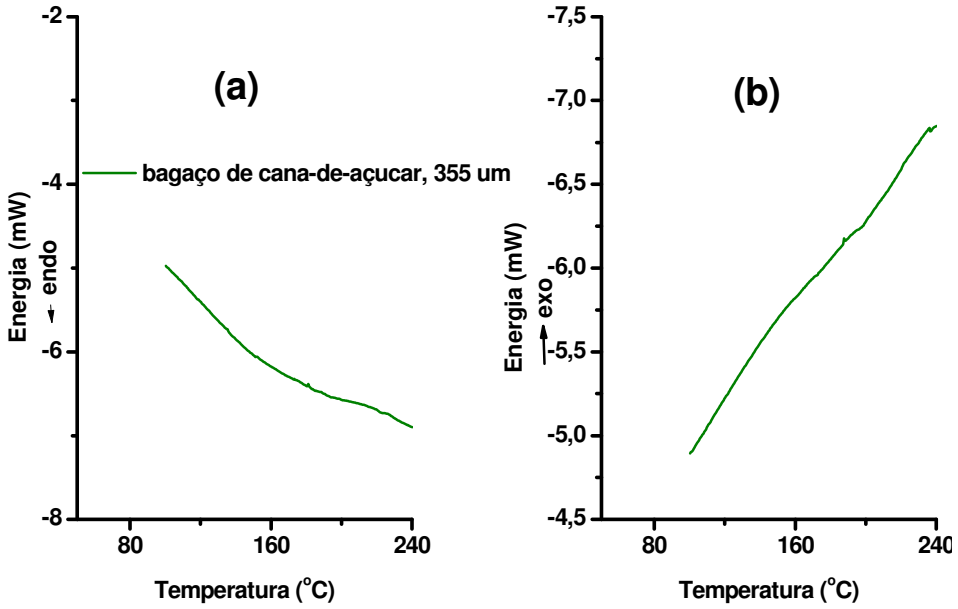


FIGURA 52. Fusão (a) e cristalização (b) a partir do DSC do bagaço de cana-de-açúcar, granulometria 355 µm.

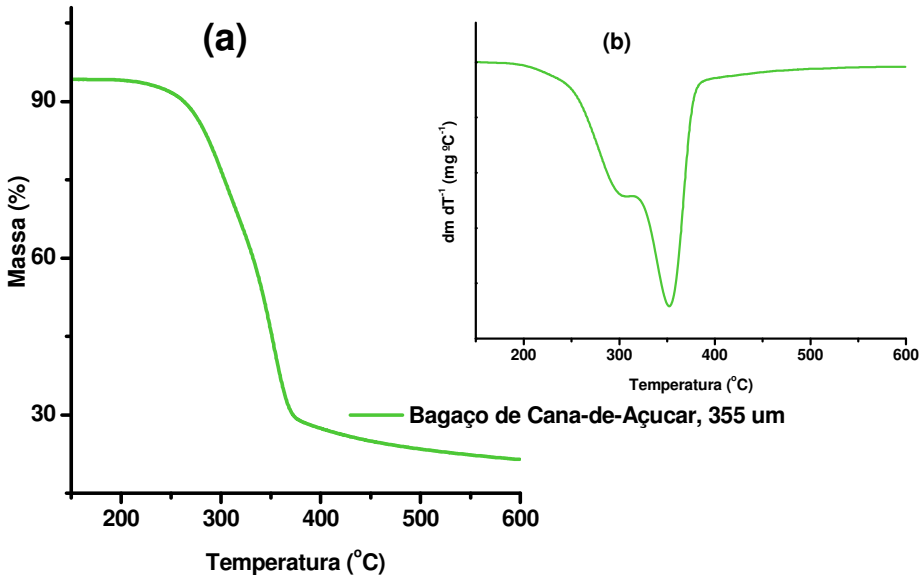


FIGURA 53. Curvas TG e DTG para o bagaço de cana-de-açúcar de granulometria 355 µm.

A análise de DSC do bagaço 355 µm revelou um alto ponto de fusão, devido á sua composição: 46,6% de celulose, 25,2% de hemicelulose e 20,7% de lignina.

A degradação térmica representada no TGA indicou dois estágios de perda de massa: o primeiro, na faixa de 250-370ºC, característico de componentes de baixo peso molecular, como a hemicelulose, e, o segundo, na faixa de 370-500º C, devido à degradação térmica da celulose[154] A taxa de degradação atinge seu pico máximo na temperatura de 363ºC, como pode ser observado na curva DTG[155]

O espectrograma típico para o bagaço de cana-de-açúcar 355 µm é mostrado na FIG. 54.

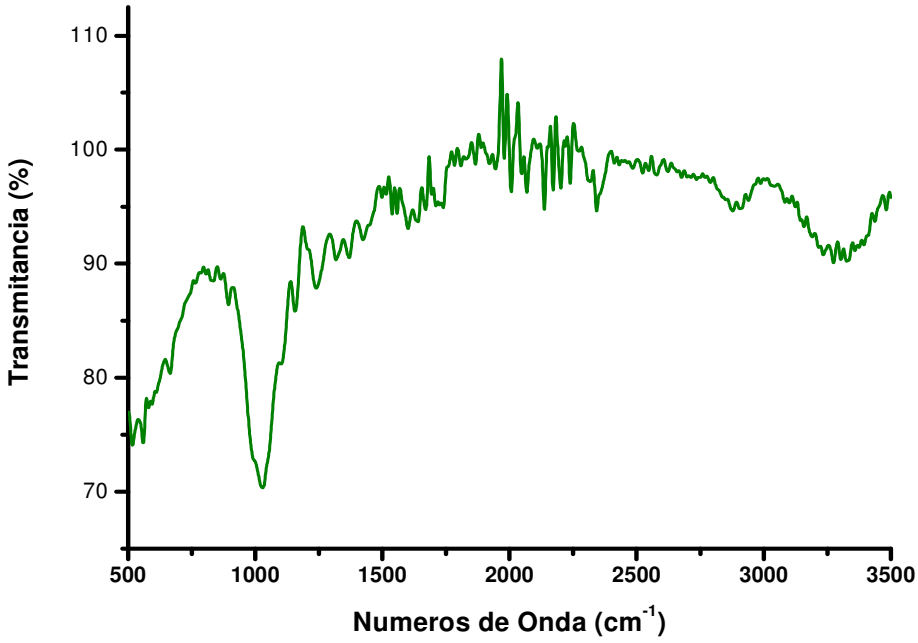


FIGURA 54. Espectro no infravermelho do bagaço de cana-de-açúcar 355 µm.

São observadas diversas bandas de absorção, como as bandas largas entre 3040 e 3500 cm^{-1}referentes ao estiramento das ligações O-H da celulose, hemicelulose e da água; picos de média intensidade, em 2850 cm^{-1}, típicos dos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H das cadeias alifáticas. Os picos na região entre 400 e 1500 cm^{-1} são referentes às unidades de repetição da celulose, hemicelulose e lignina, similares àqueles descritos na literatura para outras fibras lignocelulósicas, Em 1644 e 1736 cm^{-1}, estão presentes os picos referentes do estiramento de aldeídos e ácidos carboxílicos, respectivamente[156].

5.3.3 Composições: Matriz polimérica, PVA e bagaço de cana-de-açúcar

Para a otimização da interação matriz polimérica – bagaço de cana-de-açúcar foi empregado o PVA, 10% em volume, como agente compatibilizante.

Nas FIG. 55 e 56 são apresentados os gráficos DSC e TGA para o PVA usado nas composições com bagaço de cana-de-açúcar:

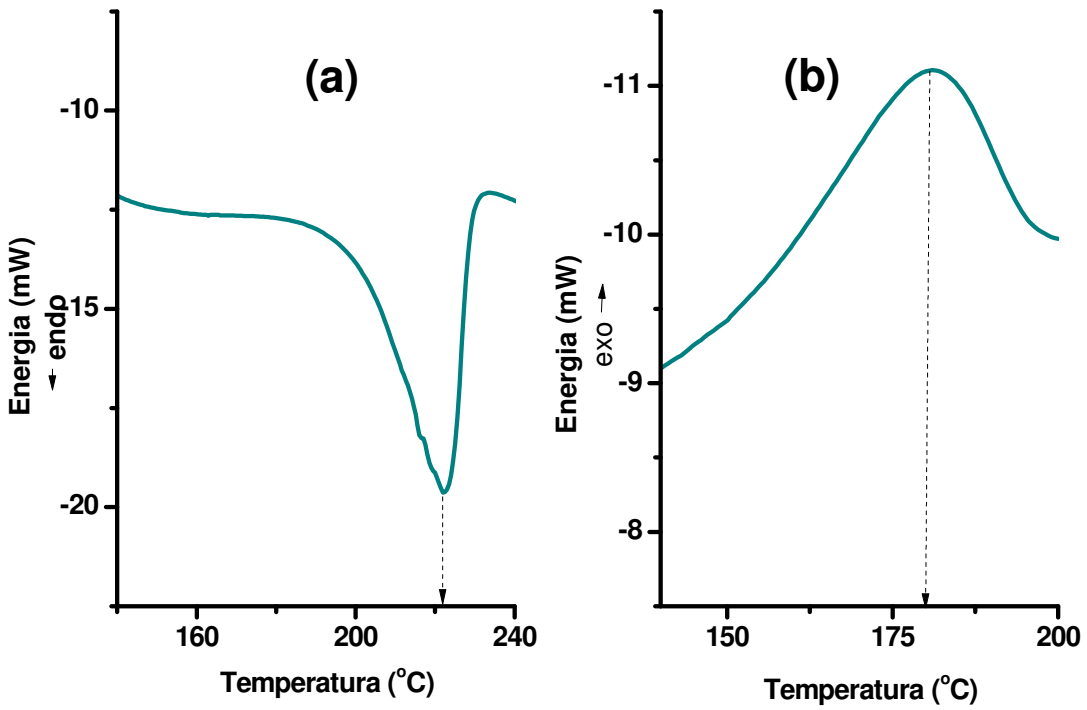


FIGURA 55. Curvas de fusão (a) e cristalização (b), a partir do DSC, para o PVA (Poli(álcool vinílico)).

O ponto de fusão elevado é resultado do alto nível de ligações de hidrogênio nos cristais.

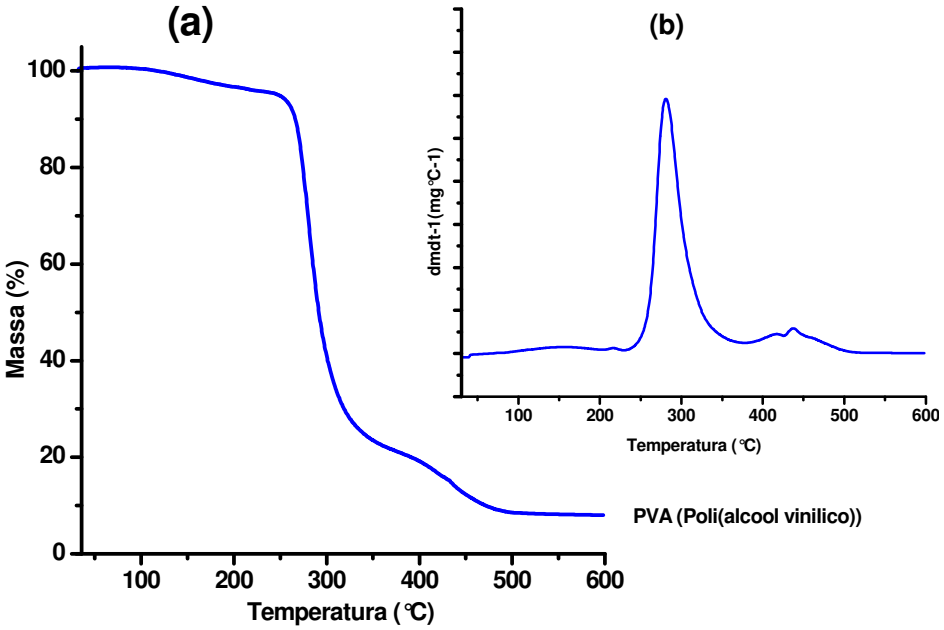


FIGURA 56. Curvas TG (a) e DTG (b) para o PVA empregado como agente de compatibilização nas composições com bagaço de cana-de-açúcar.

Os resultados obtidos para as análises térmicas efetuadas no PVA foram 3% superiores aos da matriz polimérica, o que confere boa estabilidade térmica durante o processo de homogeneização e espumagem dos compostos. As curvas TG e DTG mostram que o PVA exibiu 3 estágios de perda de massa distintos.

O espectro no infravermelho típico para o PVA é mostrado na FIG. 57.

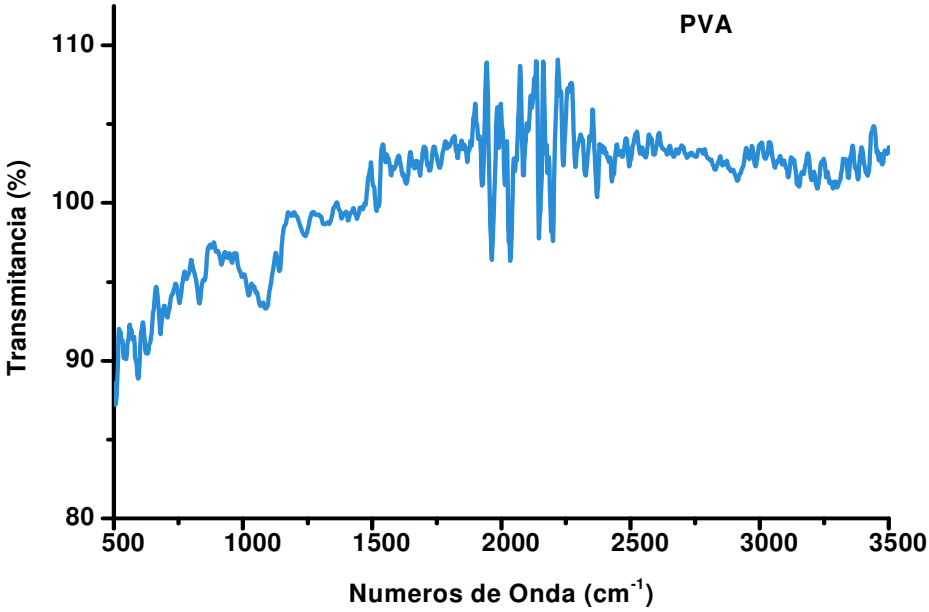


FIGURA 57. Espectro no infravermelho do PVA.

As bandas apresentadas na FIG. 57 para o PVA são típicas àquelas estabelecidas na literatura: C – C em 800 cm^{-1}, C-OH (álcool primário) em 1083 cm^{-1}, OH em 1245 cm^{-1} e OH-polímero, em3328 cm^{-1}.

De acordo com a FIG. 19, na página 42, foram preparadas as composições contendo: 10, 15, 30 e 50% de bagaço de cana-de-açúcar 355 µm, em volume, na matriz polimérica. Em todas elas foi empregado 10% do agente compatibilizante PVA. Os resultados obtidos para as análises de DSC e TGA são apresentados nas FIG. 58 e 59, respectivamente.

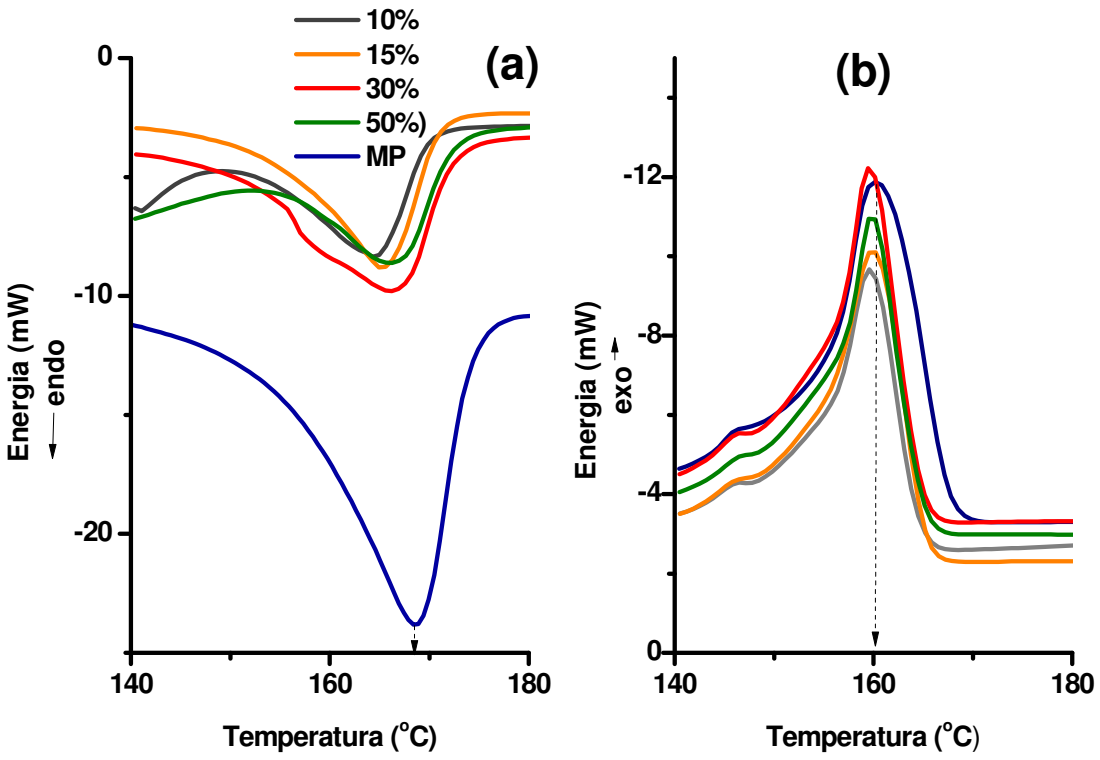


FIGURA 58. Curvas de fusão (a) e cristalização (b), a partir do DSC, para as composições com bagaço de cana-de-açúcar.

As composições com bagaço de cana-de-açúcar não apresentaram diferenças significativas, entre si, durante a fusão; entretanto, os picos não foram tão bem definidos, quando comparados com o obtido para a matriz polimérica. Já na cristalização, é possível afirmar que todas as amostras, sem exceção, apresentaram comportamento semelhante.

A seguir, na FIG. 59, os resultados de TG e DTG para as composições espumadas com bagaço de cana-de-açúcar:

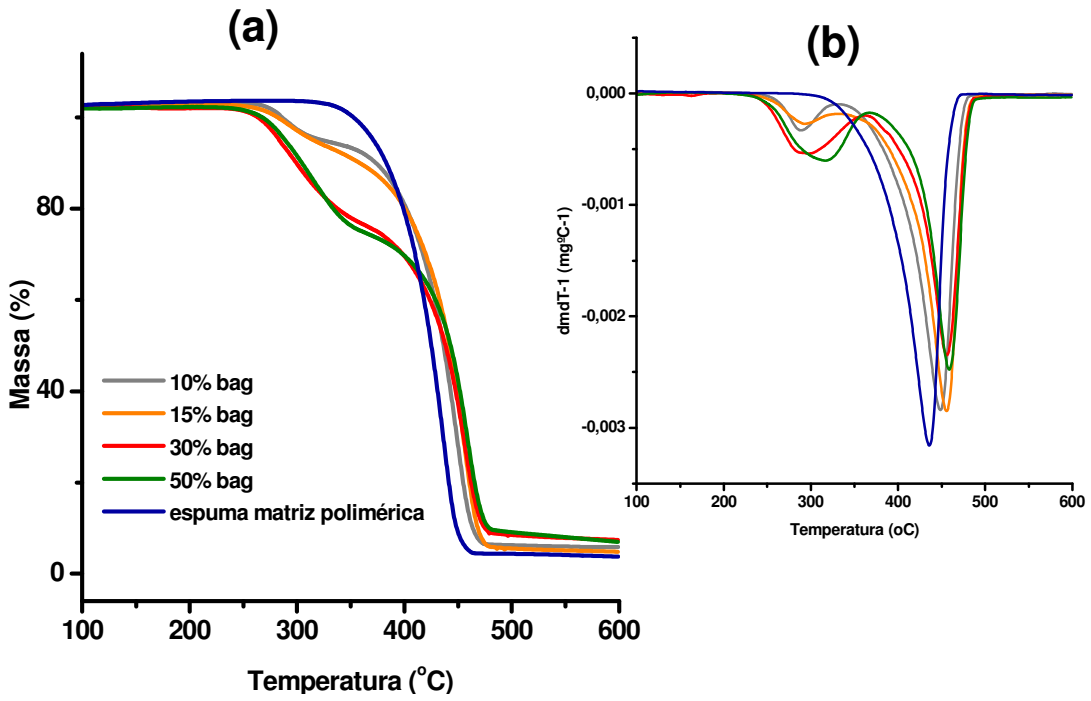


FIGURA 59. Curvas TG (a) e DTG (b) para composições espumadas com bagaço de cana-de-açúcar, compatibilizadas com 10% de PVA.

Há uma primeira etapa de perda de massa que ocorre entre a temperatura ambiente e 250ºC, a qual é atribuída à presença de água absorvida ou ligada à fibra vegetal, correspondente a aproximadamente 4% de perda de massa. Entre aproximadamente 250 e 460ºC, ocorre uma perda de massa atribuída à degradação térmica de compostos orgânicos, principalmente celulose, hemicelulose e lignina. É possível identificar algumas regiões de degradação térmica de fibras vegetais: a hemicelulose é o componente de menor estabilidade térmica, a qual é degradada entre 200 e 260ºC e a celulose entre 240 e 350ºC. Já a lignina, com maior estabilidade térmica, é degradada termicamente entre 280 a 500ºC; entretanto, não é possível separar os diferentes processos de degradação dos componentes das fibras em uma atmosfera oxidante, devido à complexidade das reações, gerando uma superposição dos picos nestas regiões. Entretanto, a temperatura de degradação média para os compostos com bagaço de cana-de-açúcar atingiu 460ºC, superior ao encontrado para a matriz polimérica: 420ºC.

Os ensaios mecânicos efetuados no texturômetro são apresentados na FIG. 60.

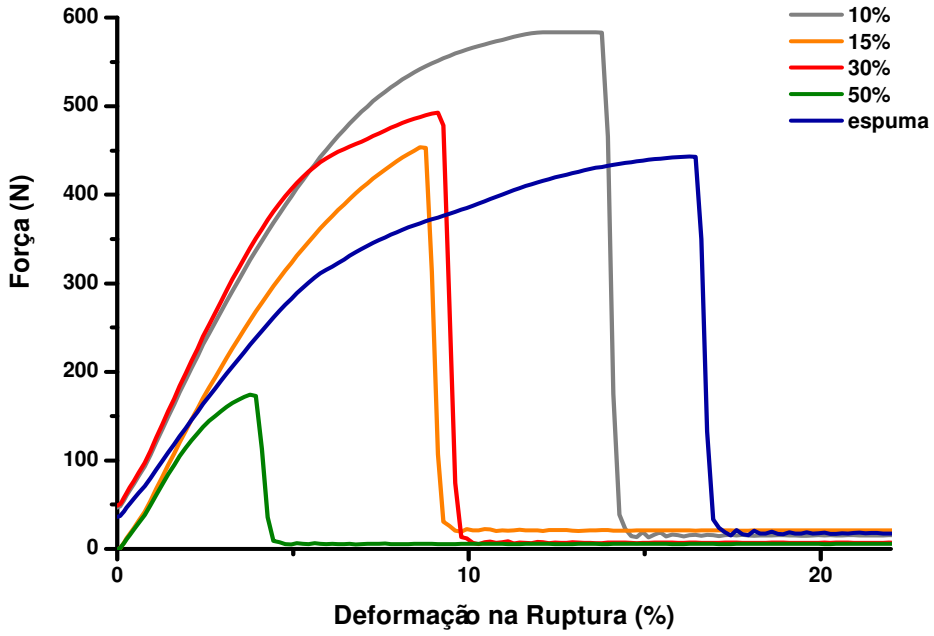


FIGURA 60. Comportamento mecânico das composições espumadas com bagaço de cana-de-açúcar.

As variações para Força (N) e deformação na ruptura (%) são apresentadas nas FIG. 61 e 62, respectivamente:

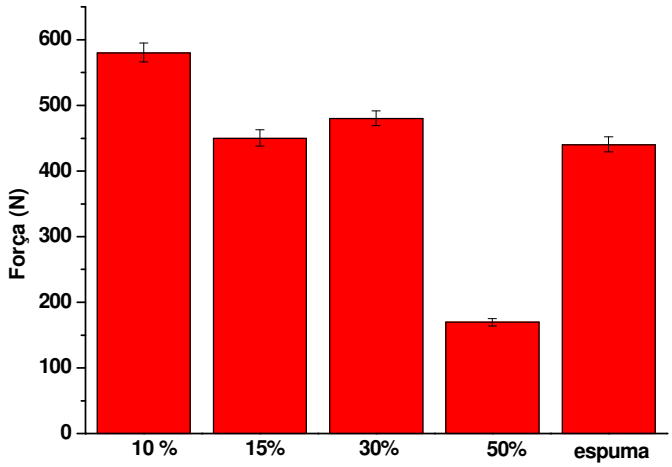


FIGURA 61. Variação da Força (N) para os compostos espumados com bagaço de cana-de-açúcar.

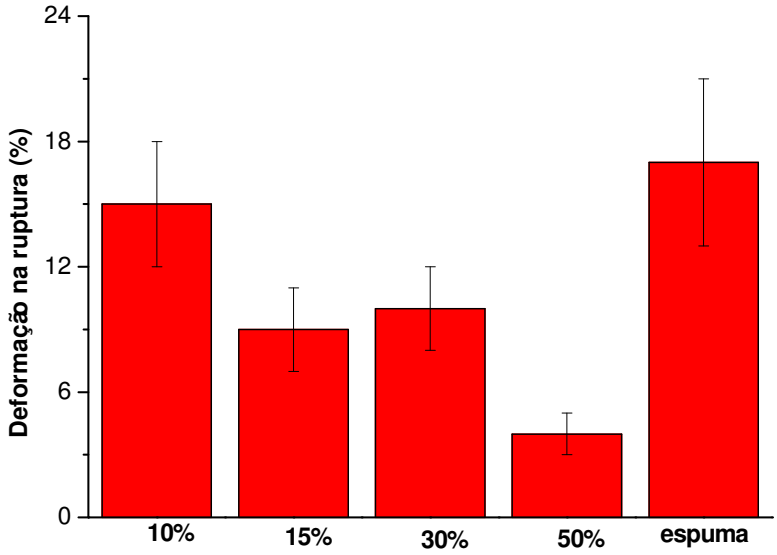


FIGURA 62. Variação da deformação na ruptura (%) para os compostos espumados com bagaço de cana-de-açúcar.

Com exceção da composição 50% de bagaço de cana-de-açúcar em matriz polimérica, as demais composições apresentaram força (N) de aproximadamente 15%, em média, superiores à obtida para a espuma polimérica. Já as espumas contendo bagaço, apresentaram flexibilidade (deformação na ruptura) média 7% inferior à espuma.

As amostras foram submetidas ao teste de Espectroscopia no infravermelho, conforme mostrado na FIG. 63.

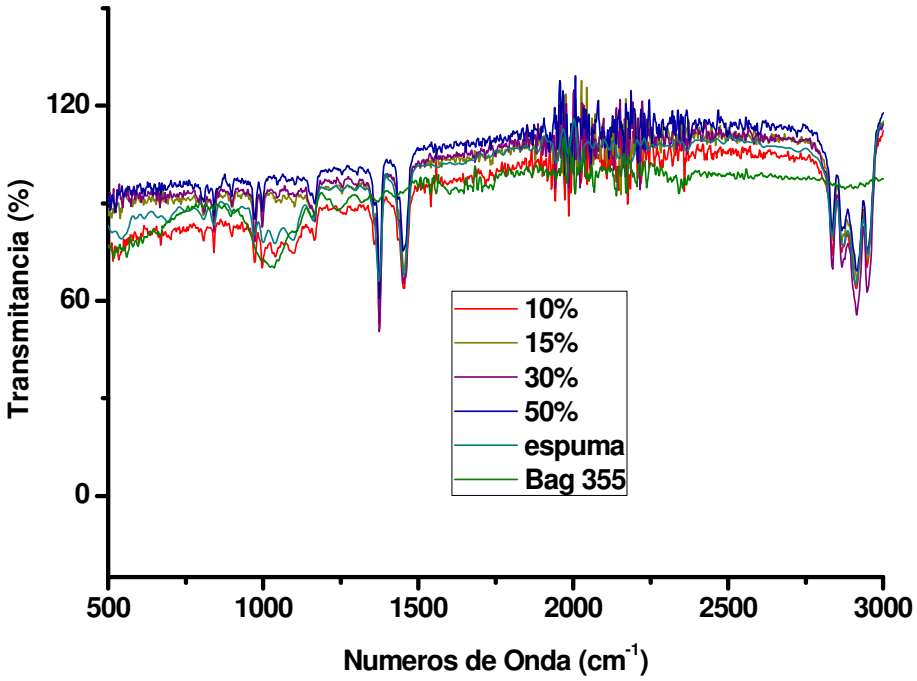


FIGURA 63. Espectro no infravermelho dos compostos espumados com bagaço de cana-de-açúcar de 355 µm.

A análise comparativa entre os compostos com bagaço de cana-de-açúcar e a matriz polimérica e o bagaço com tamanho de partícula 355µm mostrou a predominância dos picos da matriz polimérica nos compostos em relação aos do bagaço, apresentados na FIG. 45, variando apenas a intensidade dos mesmos.

A título ilustrativo é apresentado um resumo da análise morfológica realizada nas espumas estruturais com bagaço de cana-de-açúcar, em diferentes ampliações, na FIG. 64.

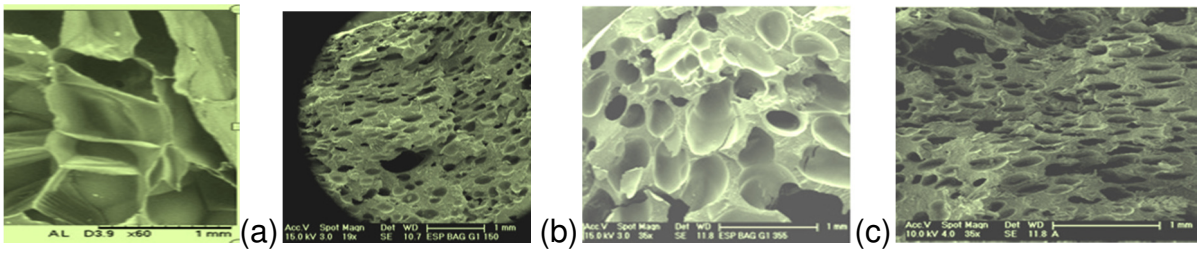


FIGURA 64. Micrografias de amostras espumadas de bagaço de cana-de-açúcar, selecionadas aleatoriamente para as composições: 10%, 15%, 30% e 50% em matriz polimérica.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS COM POLÍMEROS SINTÉTICOS:

5.4.1 PHB

Inicialmente procedeu-se à caracterização individual do PHB conforme demonstrado nas FIG. 65 a 67.

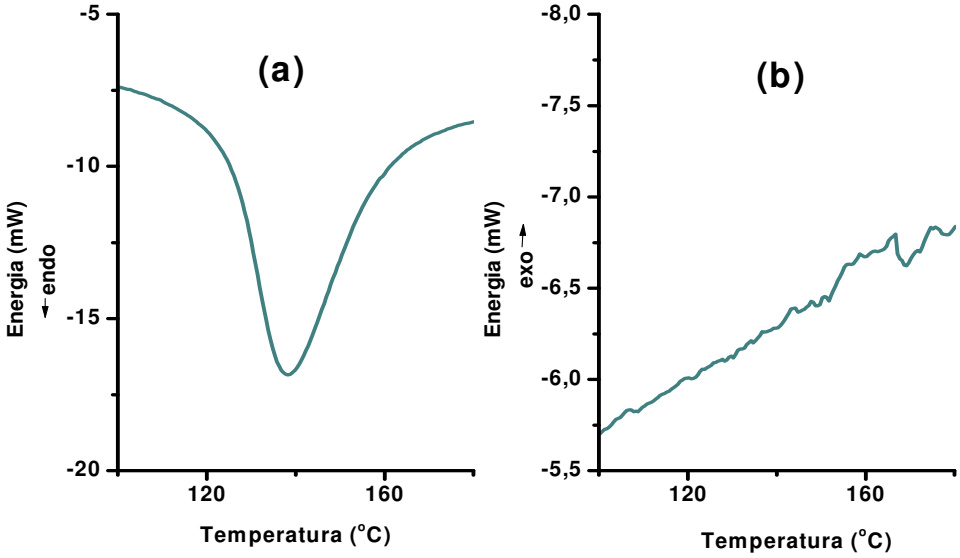


FIGURA 65. Curvas de fusão (a) e cristalização (b), a partir do DSC, para o PHB.

A curva de cristalização (b) apresentou comportamento atípico ao obtido para a matriz polimérica e espuma correspondente.

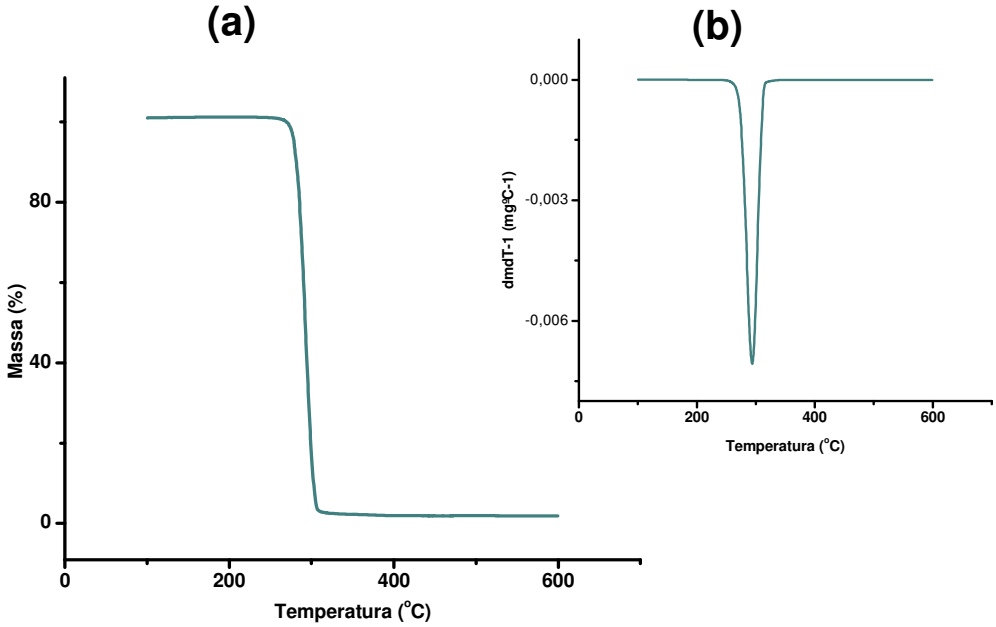


FIGURA 66. Curvas TG (a) e DTG (b) para o PHB.

O *plateau* horizontal na curva TG da FIG. 66 corresponde ao *plateau* horizontal na curva DTG, devido a dm/dt = 0. O ponto máximo na curva DTG é obtido quando a curva TG tem um ponto de inflexão, i.e., a velocidade de variação de massa é maior; a temperatura máxima de degradação é aproximadamente 300º C.

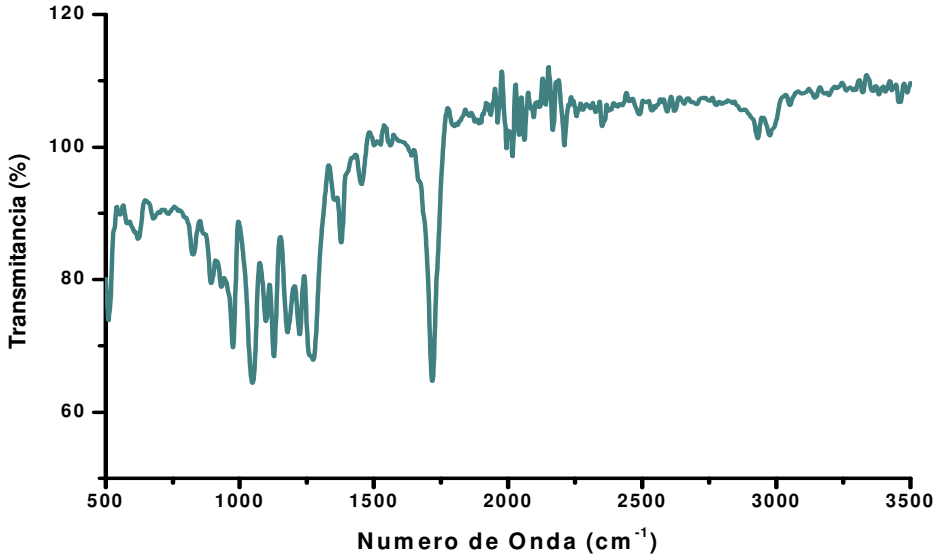


FIGURA 67. Espectro no infravermelho do PHB.

Na FIG. 67 são observadas as bandas características para o PHB: vibração C-H do metileno na região 2900-3000 cm^{-1}, vibração (*stretching*) C-O-C na faixa de 800-975 cm^{-1} e vibração (*stretching*) C=O na faixa de 1700 a 1770 $cm^{-1,}$ onde ocorrem as alterações estruturais mais evidentes durante a cristalização do PHB.

De acordo com a FIG. 19, na página 42, foram preparadas as composições, em volume, contendo 10, 15, 30 e 50% de PHB em matriz polimérica. As análises efetuadas estão apresentadas nas FIG. 68 a 73.

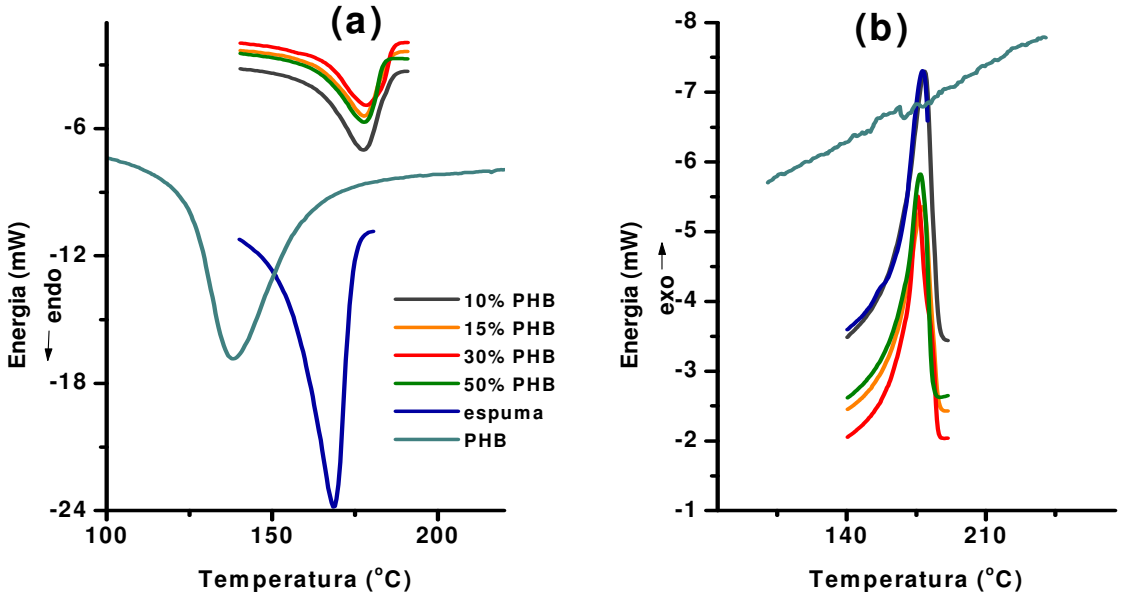


FIGURA 68. Fusão (a) e cristalização (b), a partir do DSC, para os compostos espumados com PHB.

Na FIG. 68 se observa que a adição de PHB à matriz polimérica provoca um deslocamento e diminuição dos picos de fusão, o que demonstra uma menor cristalinidade. No entanto, há pouca influência sobre a cristalização.

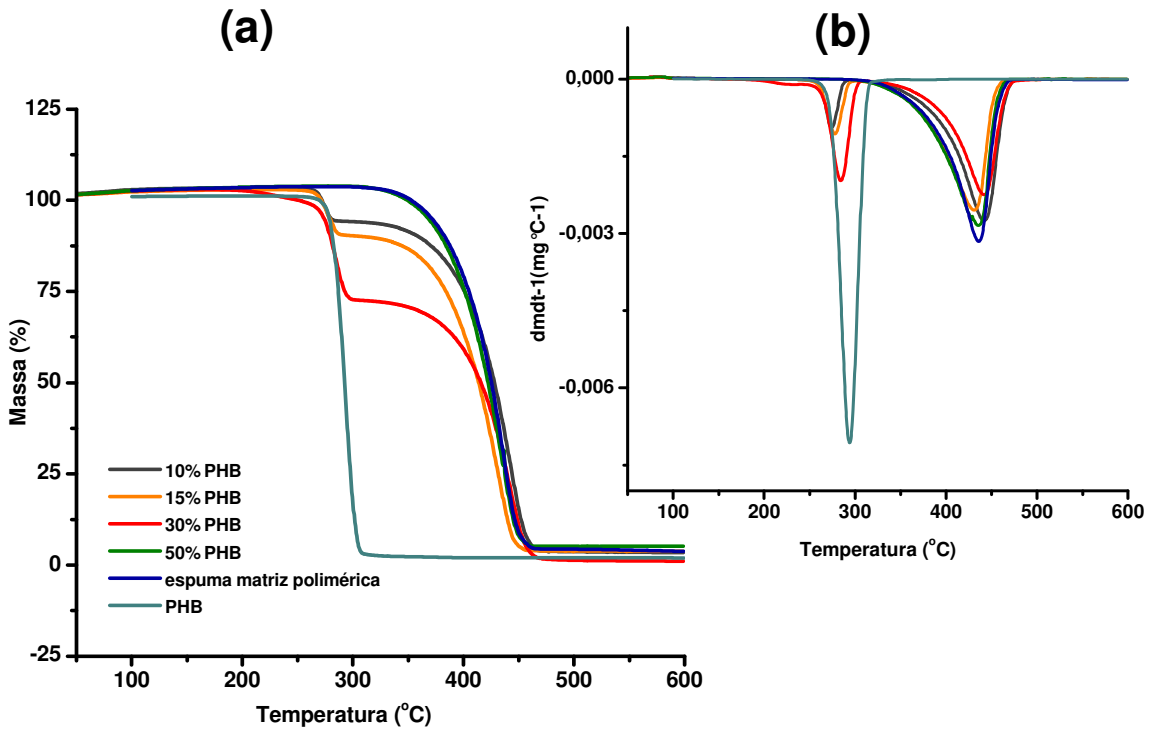


FIGURA 69. Curvas TG e DTG para os compostos com PHB.

Na FIG. 69, as curvas denotam a influência da concentração de PHB sobre a degradação, a aproximadamente 300°C.

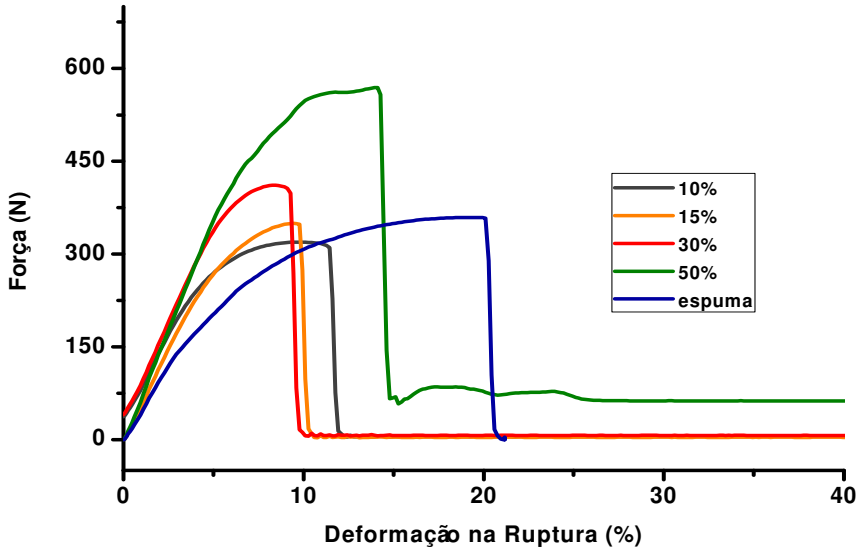


FIGURA 70. Ensaios mecânicos nos compostos com PHB.

As variações dos testes mecânicos, para Força (N) e deformação na ruptura (%), realizados nos compostos espumados com PHB, estão apresentadas nas FIG. 71 e 72:

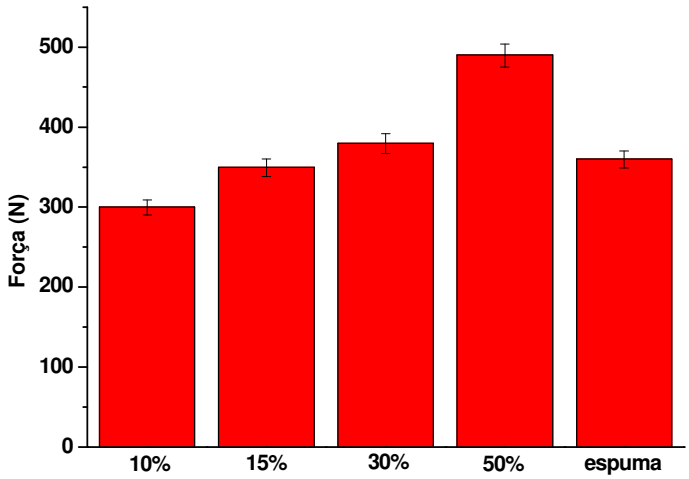


FIGURA 71. Variação da Força (N) nos compostos espumados com PHB.

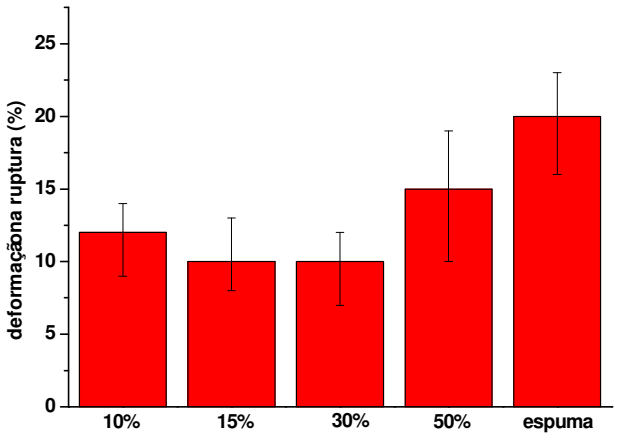


FIGURA 72. Variação da deformação na ruptura para os compostos espumados com PHB.

Observa-se que o PHB induziu uma diminuição na deformação de ruptura em relação à matriz, mas somente as concentrações de 30 e 50% provocaram um aumento da força de ruptura, principalmente a de 50%, com aumento de aproximadamente 65%.

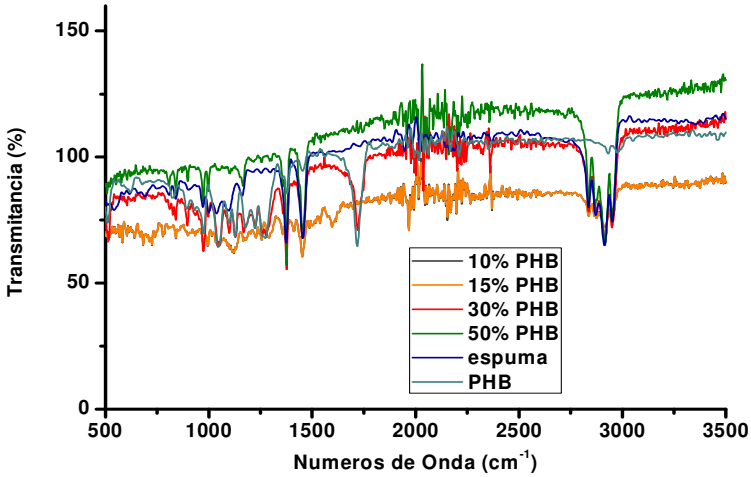


FIGURA 73. Espectro no infravermelho para os compostos espumados com PHB.

Na FIG. 73, a introdução de PHB evidenciou o aparecimento dos principais picos da matriz polimérica (1400 cm^{-1} e 2900 cm^{-1}), principalmente nas concentrações mais elevadas: 30 e 50%. Nas concentrações mais baixas, observa-se o aparecimento de um pico a 1700 cm^{-1}.

Na FIG. 74 são apresentadas micrografias selecionadas aleatoriamente, em diversas ampliações, referentes aos compostos espumados com PHB:

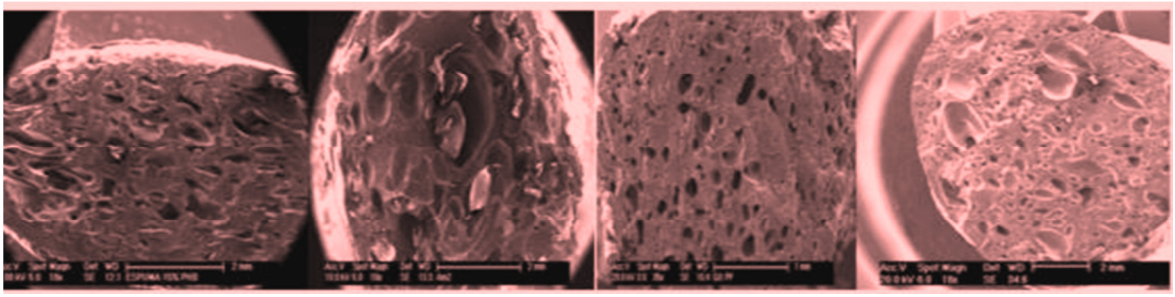


FIGURA 74. Micrografias das composições com PHB, nas concentrações: 10, 15, 30 e 50%.

O PHB tem propriedades similares às do polipropileno: alto ponto de fusão, baixo peso molecular, insolúvel em água, e relativamente resistente à degradação hidrolítica; quando misturado com o polipropileno, suas propriedades são otimizadas.

5.4.2 PLA

Inicialmente procedeu-se à caracterização individual do PLA – Poli-ácido lático, conforme demonstrado nas FIG. 75 a 77:

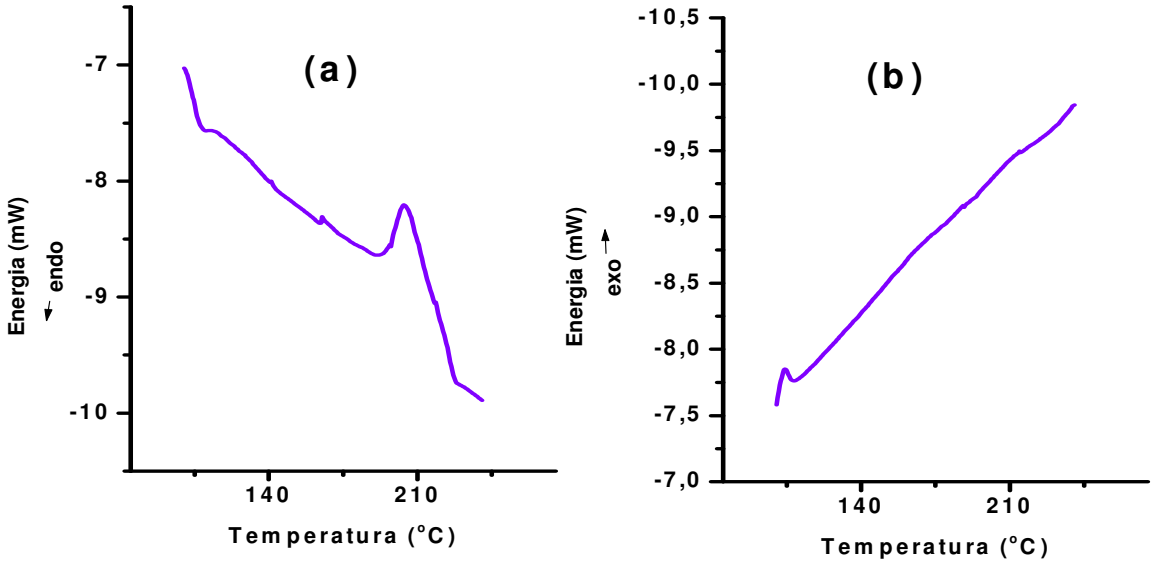


FIGURA 75. Curvas de temperatura de fusão (a) e cristalização (b) do PLA.

Na FIG. 75 observa-se que a fusão do PLA ocorre simultaneamente com a sua decomposição, pois o PLA possui cristalinidade em torno de 30% (calculado de acordo com a fórmula na página 59, seção 4.4.3).

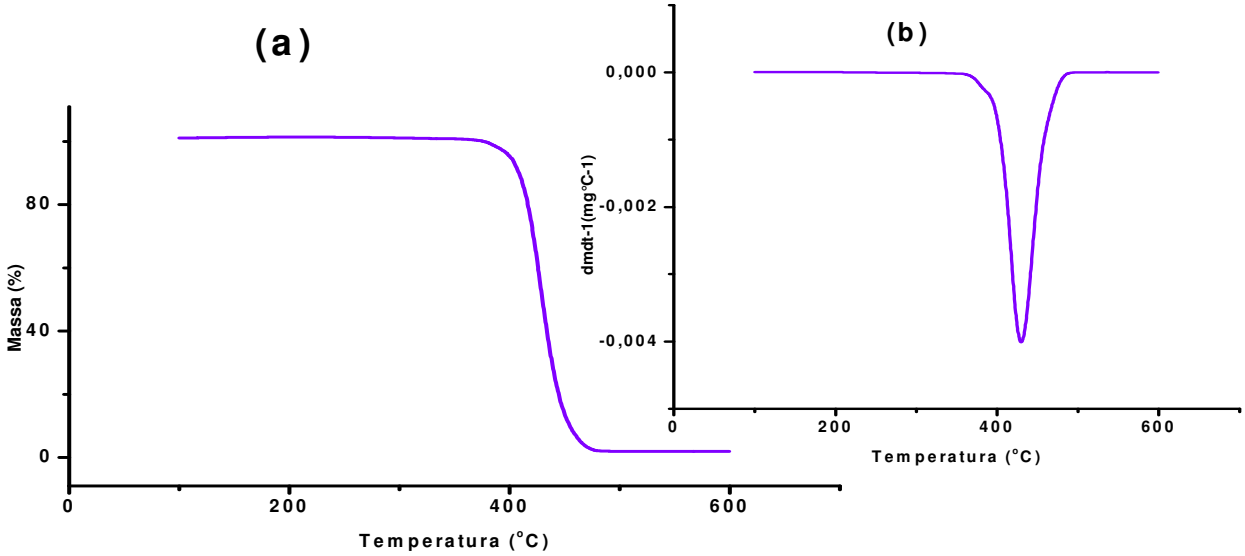


FIGURA 76. Curvas TG (a) e DTG (b) do PLA.

Na FIG. 76 as curvas TG e DTG indicam degradação a aproximadamente 420ºC.

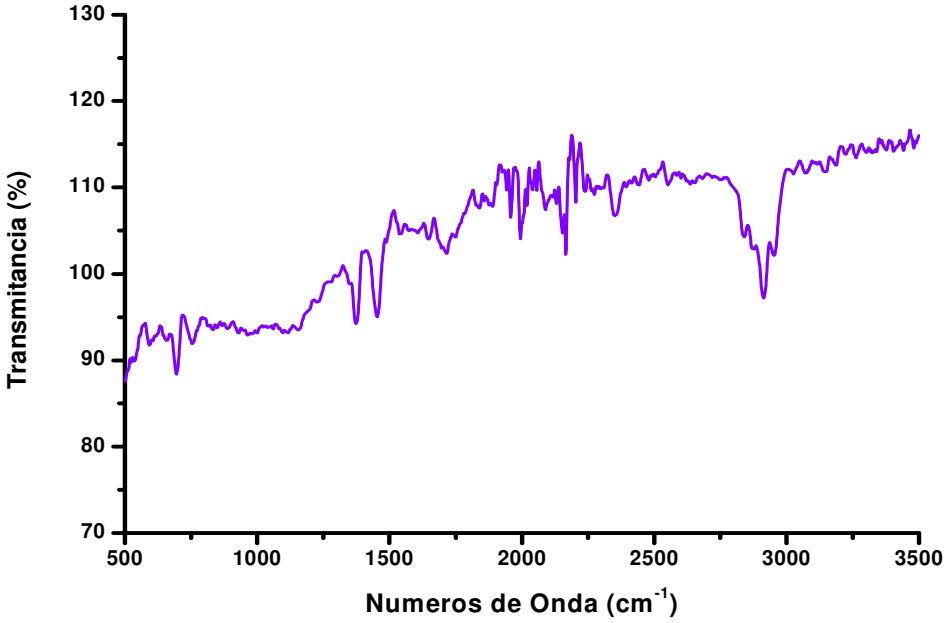


FIGURA 77. Espectro no infravermelho do PLA.

Na FIG. 77 os picos obtidos estão compatíveis com aqueles apresentados em literatura: 1089 e 1184 cm^{-1}, correspondente às vibrações C-O-C, 1500 cm^{-1} ao dobramento CH_3, 1755 cm^{-1} às vibrações C=O e 2800 cm^{-1} às vibrações CH_3.

De acordo com a FIG. 19, na página 42, foram preparadas as composições, em volume, contendo 10, 15, 30 e 50% de PLA em volume. As análises efetuadas estão apresentadas nas FIG. 78 a 84:

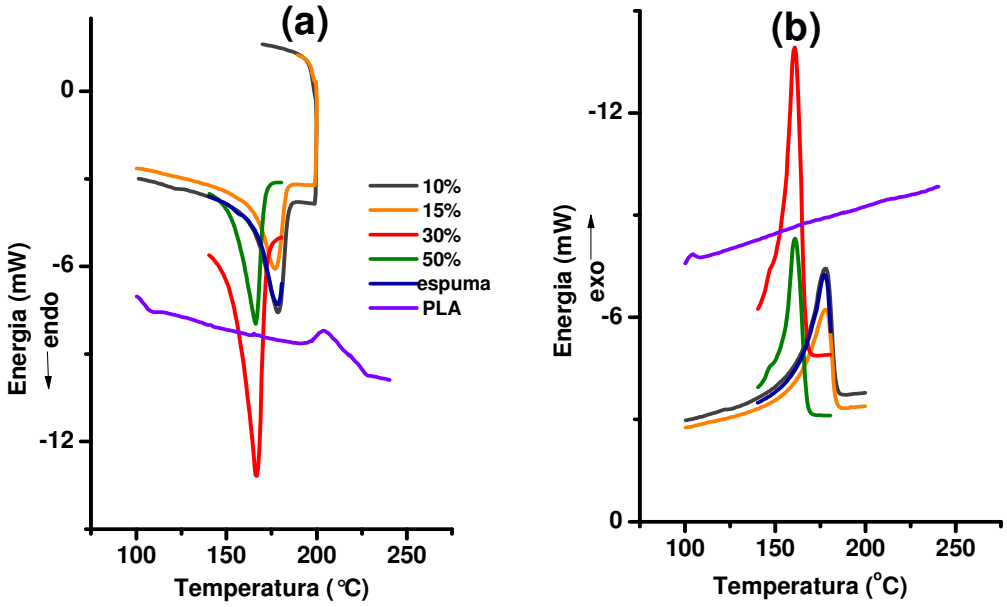


FIGURA 78. Temperatura de fusão (a) e cristalização (b), a partir do DSC, dos compostos espumados com PLA.

Na FIG. 78 as curvas DSC do PLA apresentam, no aquecimento, os picos de fusão da espuma e dos compostos espumados com PLA. Os picos da espuma e das amostras com baixas concentrações de PLA (10 e 15%) apresentam a mesma temperatura, 175 °C e cristalinidade, 38% (calculado de acordo com a fórmula na página 59, seção 4.4.3). Para concentrações mais elevadas há um deslocamento para temperaturas mais baixas e um aumento de cristalinidade da amostra com 30%. Quanto à cristalização, as amostras com 30% e 50% cristalizaram-se a temperaturas mais baixas, demonstrando maior dificuldade para formar os cristais.

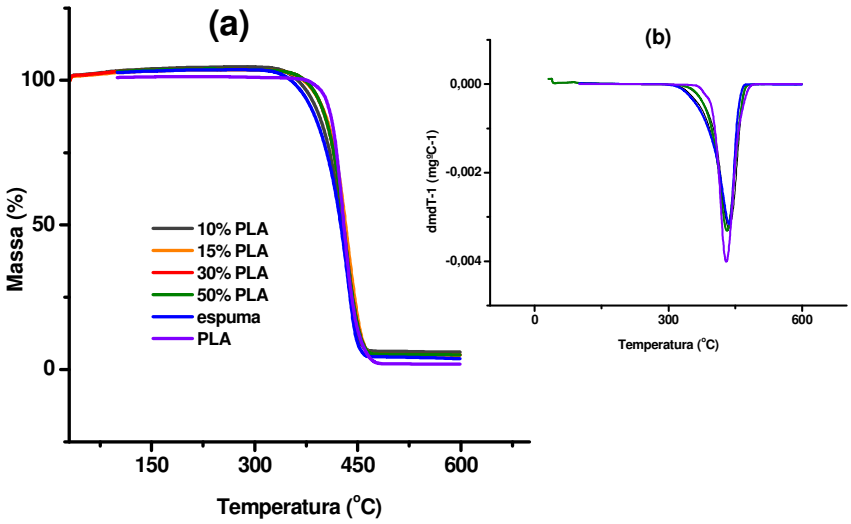


FIGURA 79. Curvas TG (a) e DTG (b) dos compostos espumados com PLA.

Na FIG. 79 observa-se que o PLA não alterou a espuma e nem suas blendas, registrando-se a temperatura de degradação máxima igual a aproximadamente 480 °C.

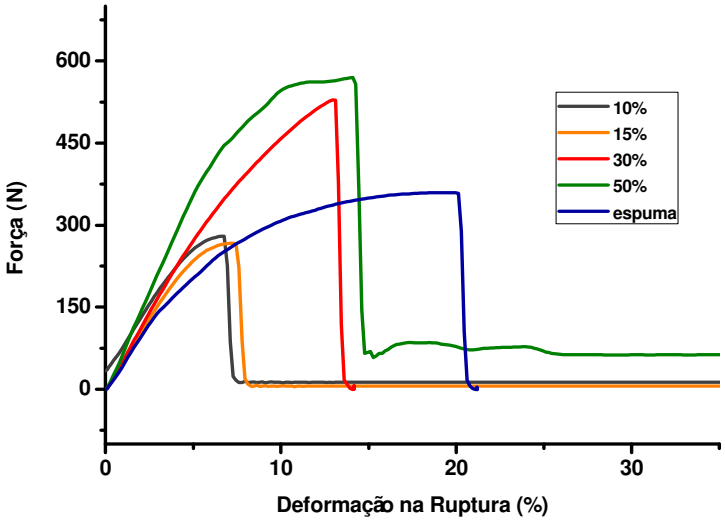


FIGURA 80. Ensaios mecânicos dos compostos com PLA.

Na FIG. 80 observa-se que a influência do PLA nas propriedades mecânicas é semelhante à do PHB: aumento na força (N) para as composições 30 e 50% de PLA e diminuição da deformação de ruptura para as concentrações mais baixas, todas com menores valores de deformação na ruptura.

Nas FIG. 81 e 82 estão representadas as variações registradas para força (N) e deformação na ruptura (%), respectivamente:

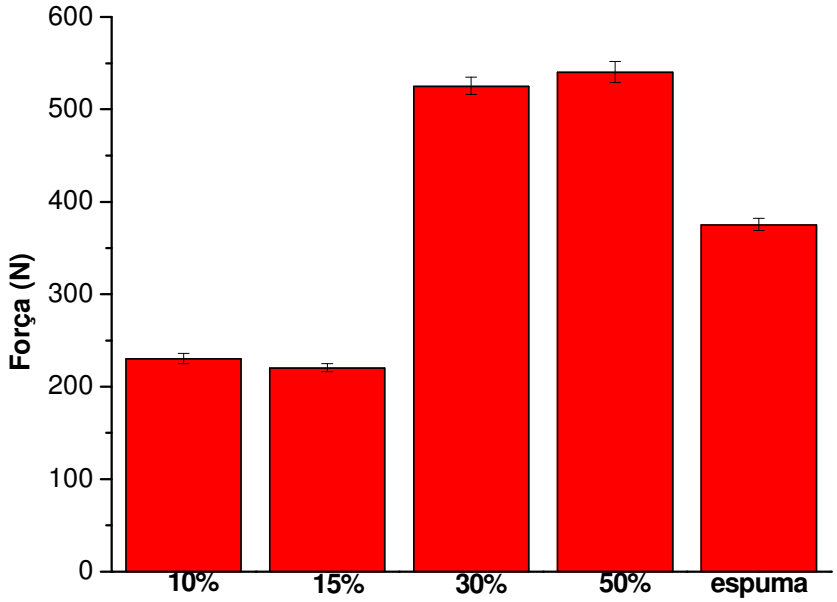


FIGURA 81. Variação da Força (N) para os compostos espumados com PLA.

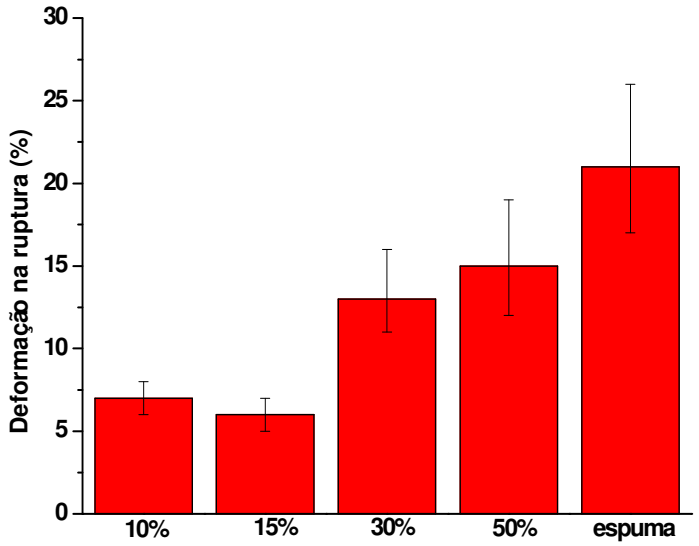


FIGURA 82. Variação da deformação na ruptura (%) para os compostos espumados com PLA.

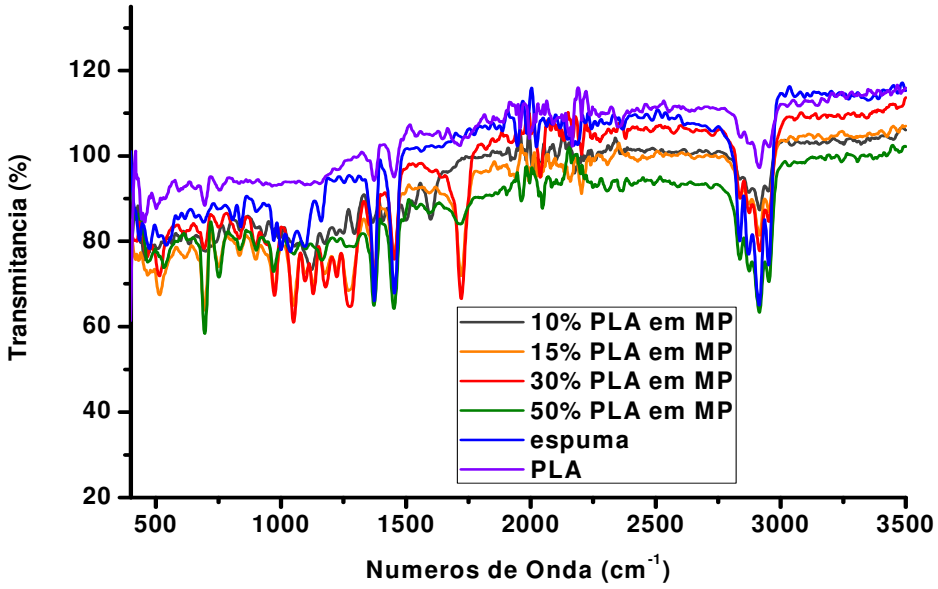


FIGURA 83. Espectro no Infravermelho dos compostos espumados com PLA.

Na FIG. 83 observa-se a existência de picos a aproximadamente 700 cm^{-1} (concentrações de 30 e 50%) e 1700 cm^{-1} (15 e 30%), além dos picos característicos da espuma polimérica presentes em todas as concentrações.

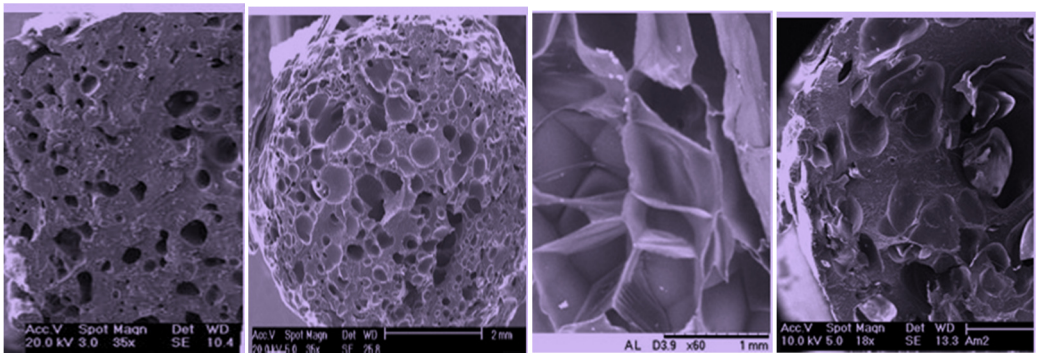


FIGURA 84. Micrografias das composições com PLA, nas concentrações: 10, 15, 30 e 50%.

As micrografias apresentadas na FIG. 84, em diversas ampliações, foram selecionadas aleatoriamente, com a finalidade básica de ratificar a viabilidade de preparação de espumas estruturais a partir de blendas entre a matriz polimérica e o PLA.

O PLA é o polímero biodegradável mais usado a nível mundial; a sua biodegradabilidade está diretamente relacionada com a presença do grupo éster, facilmente hidrolizável. Entretanto, o mesmo grupo ester responsável pela biodegradabilidade é também uma conexão vulnerável para a termodegradação, durante o processamento. As misturas do PLA com a matriz polimérica otimizaram as propriedades individuais do PLA, conforme demonstrado nas FIG. 78 a 84.

5.4.3 PHB / PLA

PLA e PHB são polímeros biodegradáveis produzidos a partir de materiais renováveis, que os tornam compostos mais promissores para a produção de plásticos de alto desempenho, amigáveis ao meio ambiente. Entretanto estes polímeros, individualmente, possuem propriedades mecânicas deficientes que limitam suas

aplicações; as blendas entre eles tendem a sanar esta deficiência, capazes de uma maior biodegradação hidrolítica[157].

Foram preparadas formulações contendo uma mistura de PHB/PLA, nos percentuais abaixo descritos e as análises efetuadas estão resumidas nas FIG. 85 a 88.

- ✓ 25,0% PLA + 75,0% PHB;
- ✓ 38,0% PLA + 38,0% PHB + 24,0% MP;
- ✓ 12,5% PLA + 37,5% PHB + 50,0% MP;
- ✓ 12,5% PHB + 37,5% PLA + 50,0% MP.

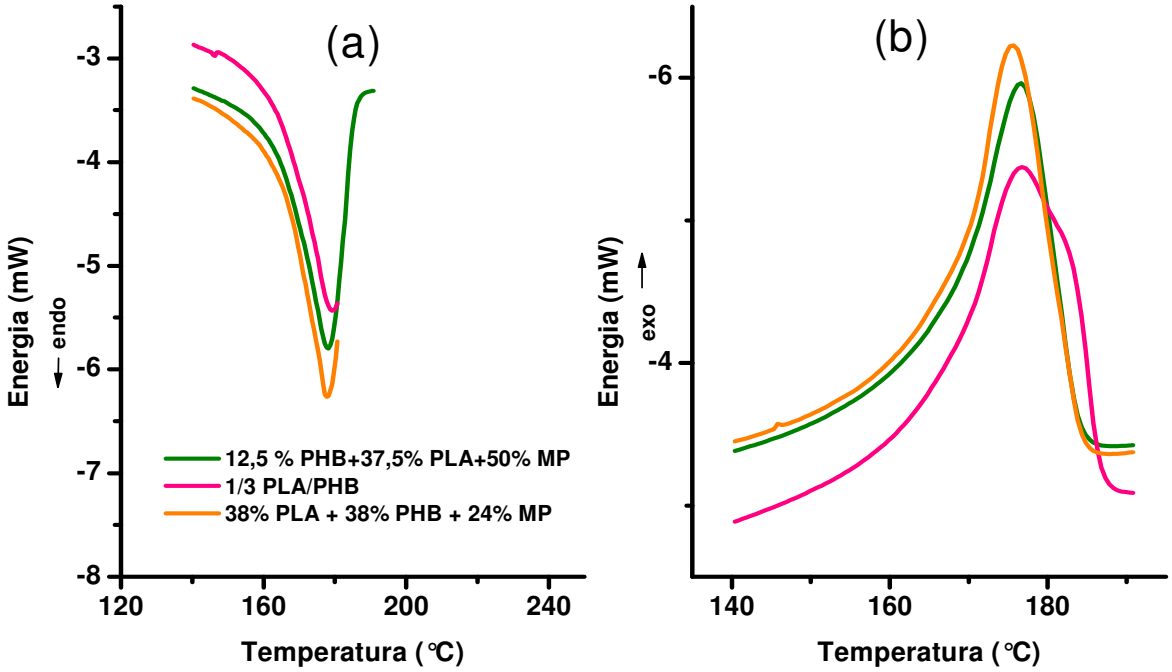


FIGURA 85. Curvas de temperatura de Fusão (a) e Cristalização (b), a partir do DSC, dos compostos espumados com PHB/PLA.

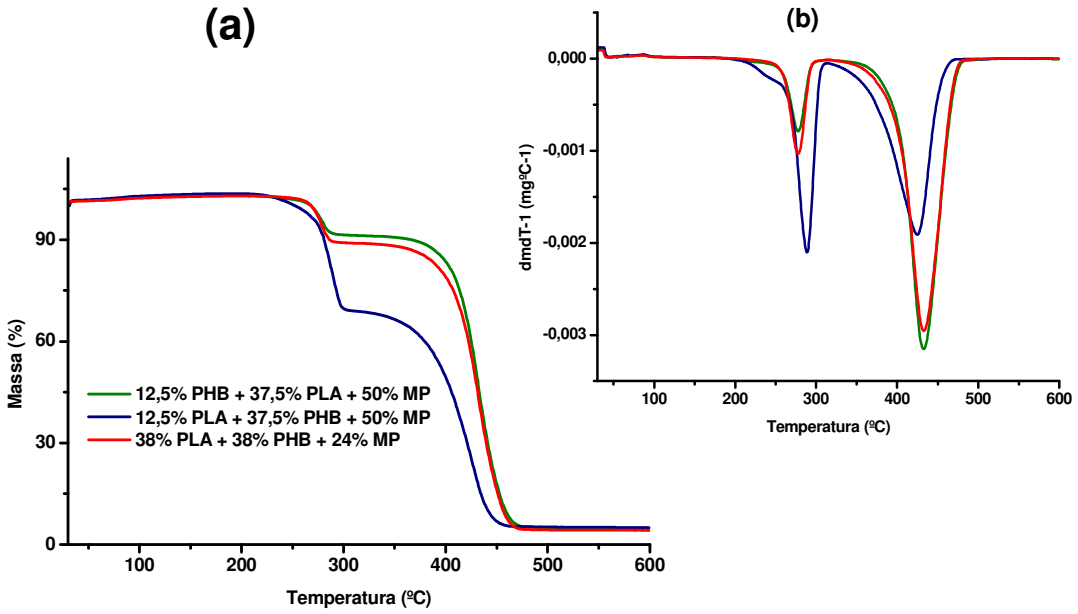


FIGURA 86. Curvas TG (a) e DTG (b) para os compostos espumados com PHB/PLA.

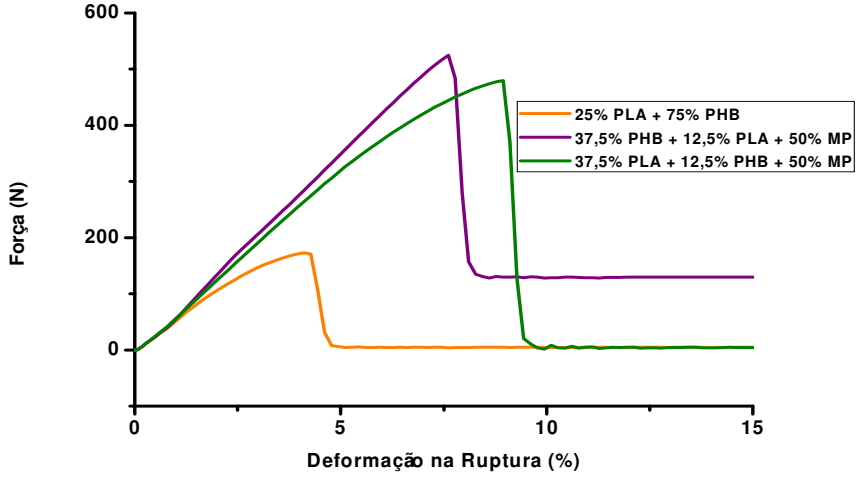


FIGURA 87. Ensaios mecânicos para os compostos espumados com PHB/PLA.

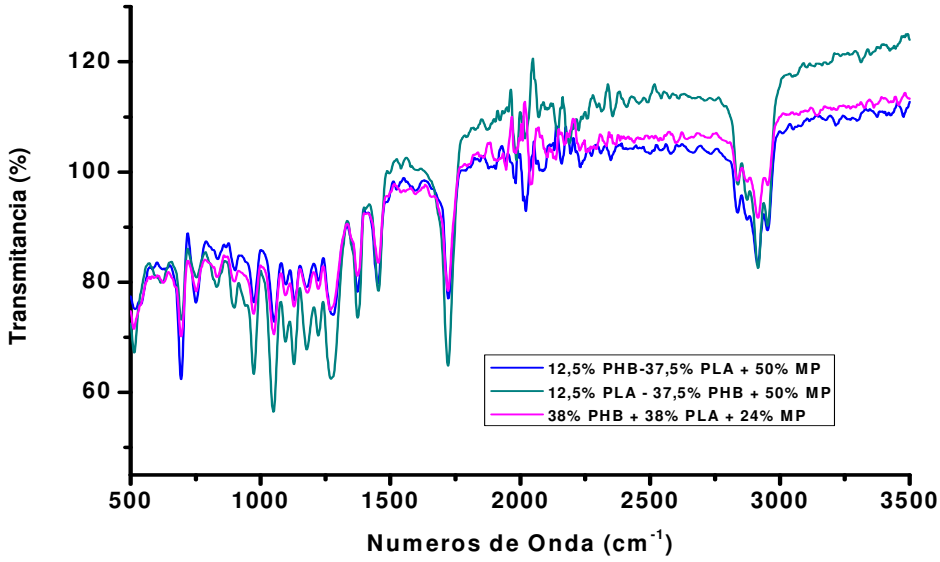


FIGURA 88. Espectro no infravermelho dos compostos espumados com PHB/PLA.

A impossibilidade de obter amostras de PLA no mercado nacional inviabilizou a complementação dos estudos das misturas PHB/PLA. Os ensaios realizados e apresentados nas FIG. 85 a 88 devem ser considerados como preliminares na investigação da eficácia da biodegradabilidade.

5.5 CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSIÇÕES COM BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COM AGENTES DE COMPATIBILIZAÇÃO: PVA, GLICEROL E ANIDRIDO MALEICO

Foram preparados compostos com o objetivo de estudar, preliminarmente, a função dos agentes compatibilizantes no bagaço de cana-de-açúcar, e os resultados obtidos estão apresentados nos gráficos 89 a 96.

- ✓ 10% de bagaço de cana-de-açúcar + 25% de glicerol em MP;
- ✓ 30% de bagaço de cana-de-açúcar + 25% de glicerol em MP;
- ✓ 50% de bagaço de cana-de-açúcar + 25% de glicerol em MP;

- ✓ 50% de bagaço de cana-de-açúcar + 20% de PVA, em MP;
- ✓ 50% de bagaço de cana-de-açúcar + 20% de PVA + 1% de anidrido maleico, em MP.

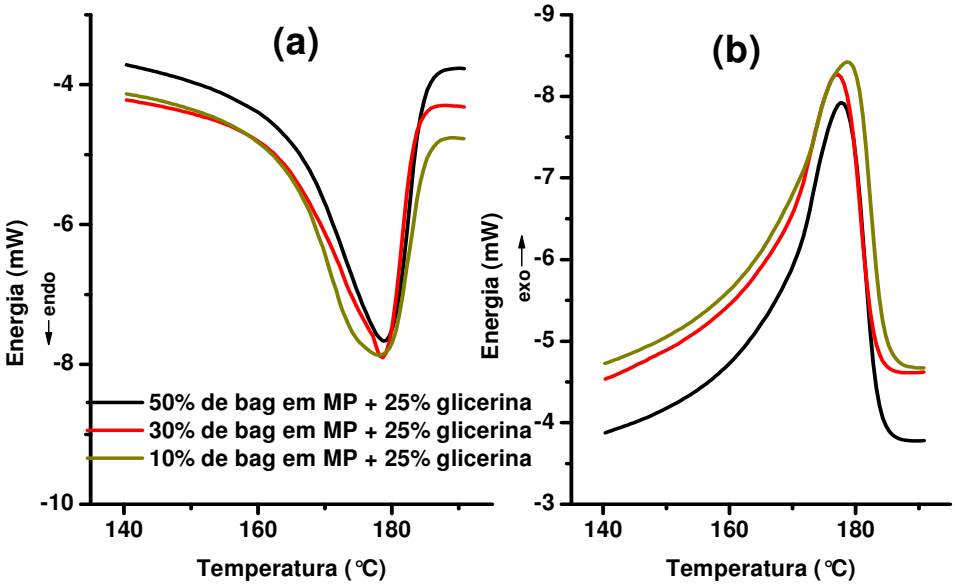


FIGURA 89. Curvas de temperatura de fusão (a) e cristalização (b) para as composições espumadas de bagaço de cana-de-açúcar com glicerina.

As curvas apresentadas na FIG. 89 evidenciam um alargamento do pico de fusão para temperaturas mais baixas, para concentrações decrescentes de bagaço. A cristalização já não apresenta diferenças importantes, embora haja também um aumento da largura do pico. Isto demonstra um aumento de cristais menos perfeitos com a diminuição da concentração de bagaço. É provável que o excedente de glicerol tenha impedido a formação de cristais.

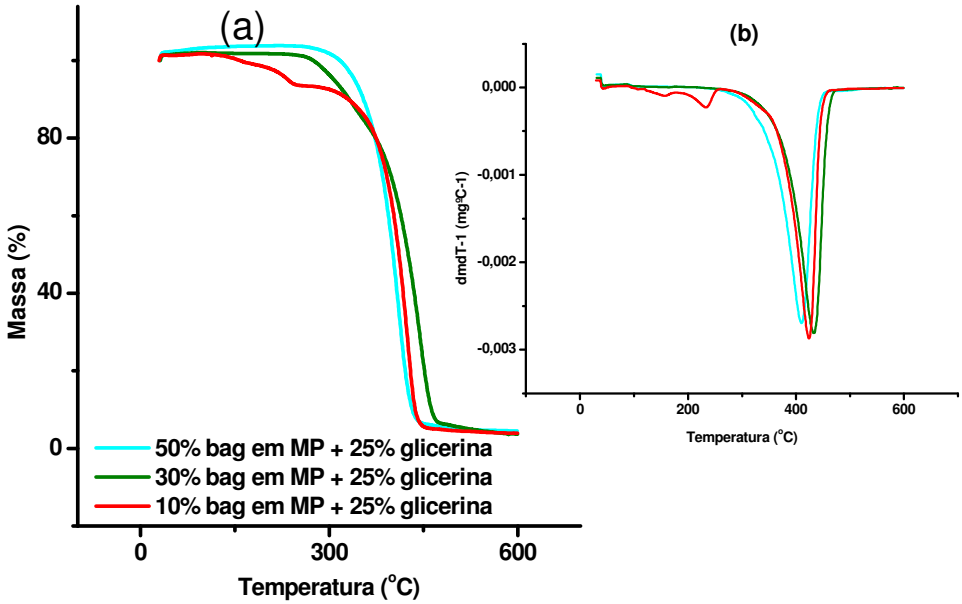


FIGURA 90. Curvas TG (a) e DTG (b) para os compostos espumados de bagaço de cana-de-açúcar e glicerina.

As curvas de degradação da FIG. 90 apresentam um pequeno estágio abaixo de 300ºC para a amostra com 10% de bagaço. O estágio seguinte decorrente da degradação da MP se inicia primeiramente para a amostra com 30% de bagaço, mas esta amostra termina a degradação à temperatura mais elevada que as outras. A amostra com o menor pico de degradação (400°C) e que, consequentemente, se degrada primeiro e mais rapidamente é a de maior concentração de bagaço (50%).

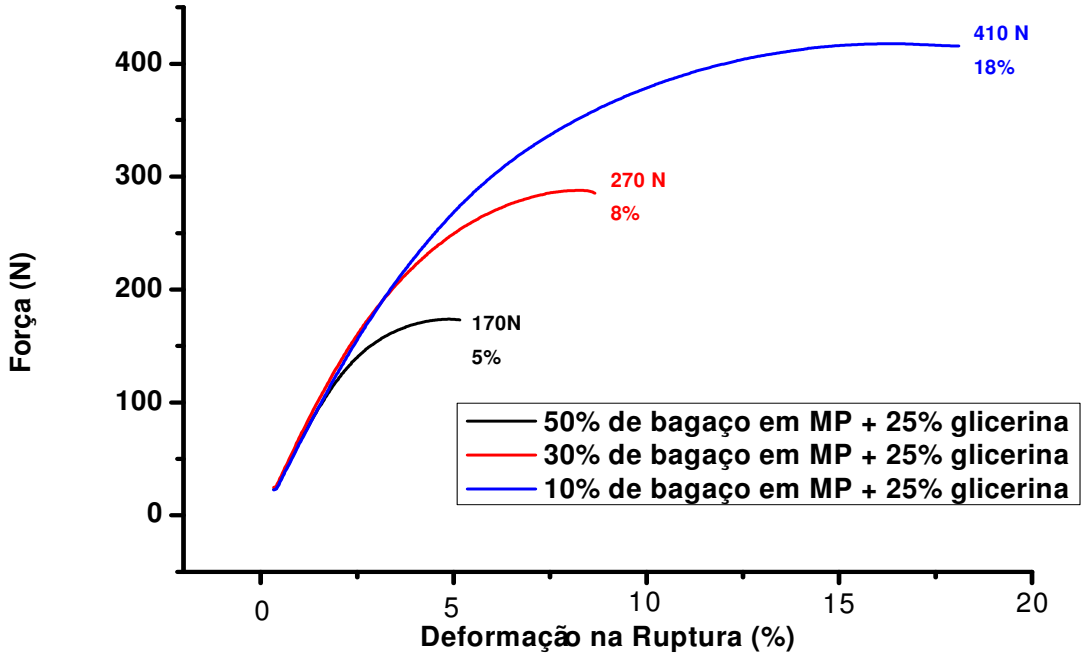


FIGURA 91. Ensaios mecânicos para os compostos espumados de bagaço de cana-de-açúcar e glicerina.

Na FIG 91 observa-se que os valores maiores para força e deformação na ruptura, 410 N e 18%, respectivamente, foram registrados para a amostra com menor concentração de bagaço (10%). Os menores valores corresponderam à amostra de maior concentração de bagaço (50%): 170 N e 5%. A adição de glicerina impediu a ação do bagaço de cana-de-açúcar em atuar como carga de reforço na matriz polimérica.

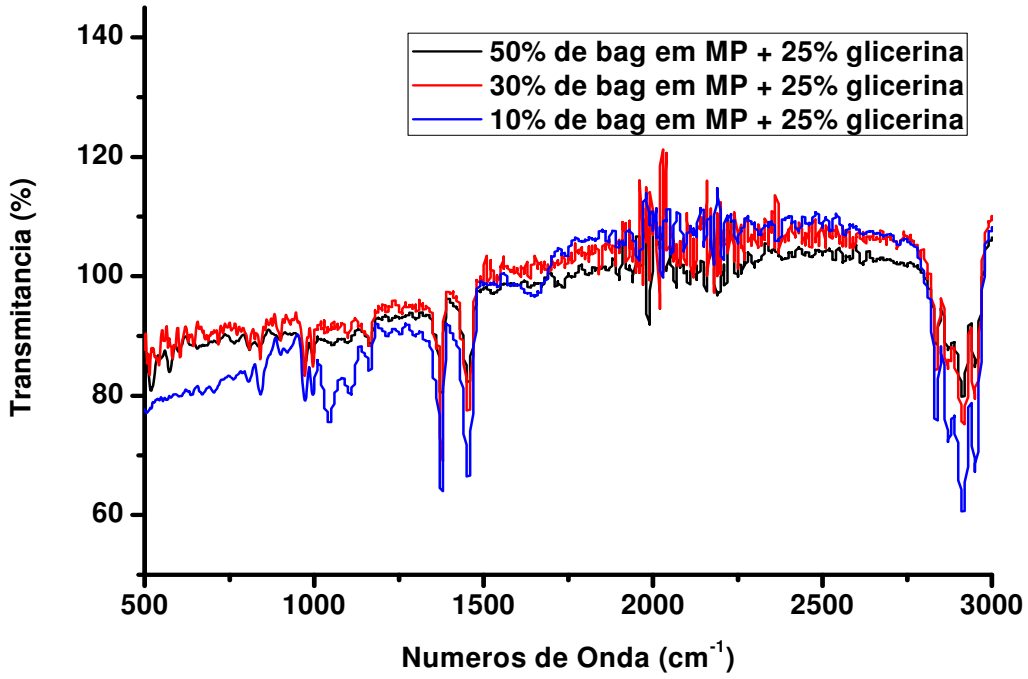


FIGURA 92. Espectros no infravermelho para compostos espumados de bagaço de cana-de-açúcar e glicerina.

Na FIG. 92 o espectro no infravermelho evidenciou os picos correspondentes à MP com maior intensidade para a amostra com menor quantidade de bagaço: 10% de bagaço de cana-de-açúcar em MP + 25% de glicerina.

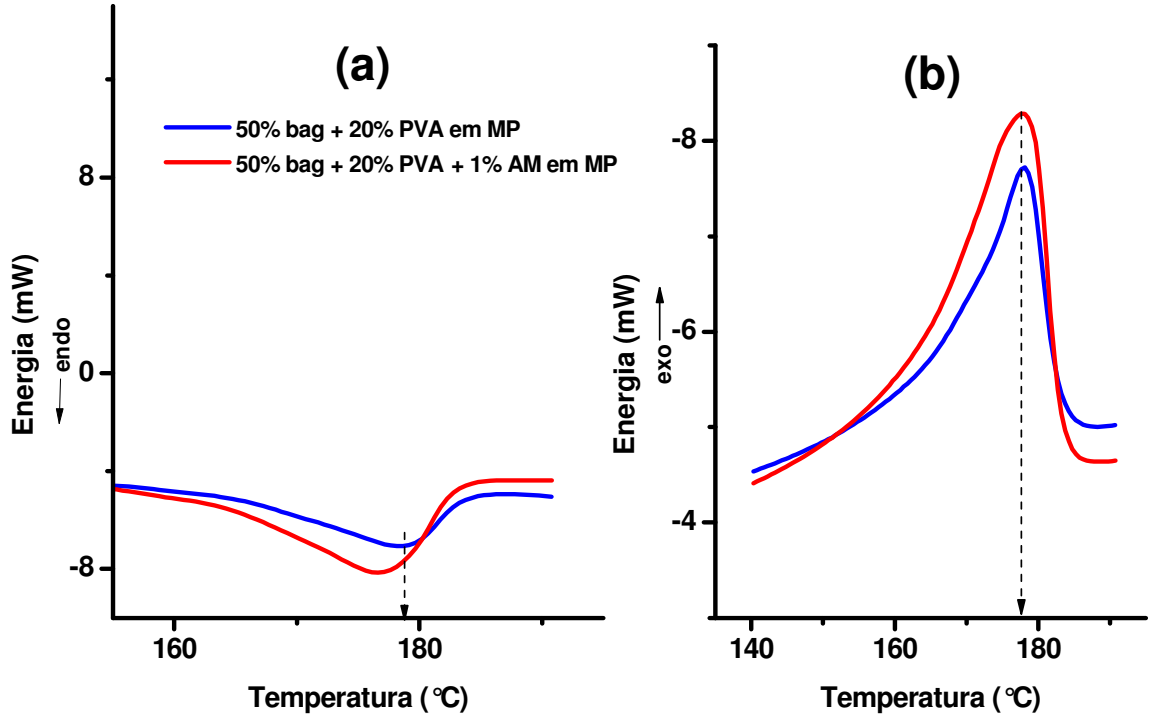


FIGURA 93. Curvas de fusão (a) e cristalização (b) para os compostos espumados de bagaço de cana de açúcar, PVA e anidrido maleico.

Na FIG. 93 estão apresentadas as curvas de DSC obtidas com as amostras de 50% de bagaço, 20% de PVA e desta composição com adição de 1% de anidrido maleico. A primeira apresenta um pico de fusão a 179ºC e o de cristalização a 177ºC. A adição de 1% de anidrido maleico fez com que o pico de fusão se deslocasse para a temperatura de 176ºC e aumentasse de intensidade, não havendo alteração na temperatura de cristalização. Este comportamento na fusão denota um aumento da cristalinidade, com cristais menos perfeitos.

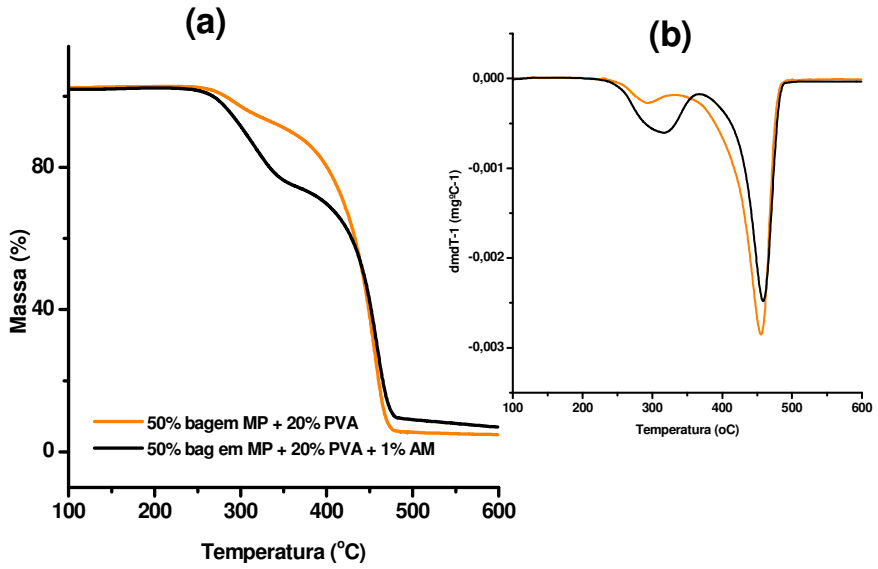


FIGURA 94. Curvas TG (a) e DTG (b) para os compostos espumados de bagaço de cana-de-açúcar, PVA e anidrido maleico.

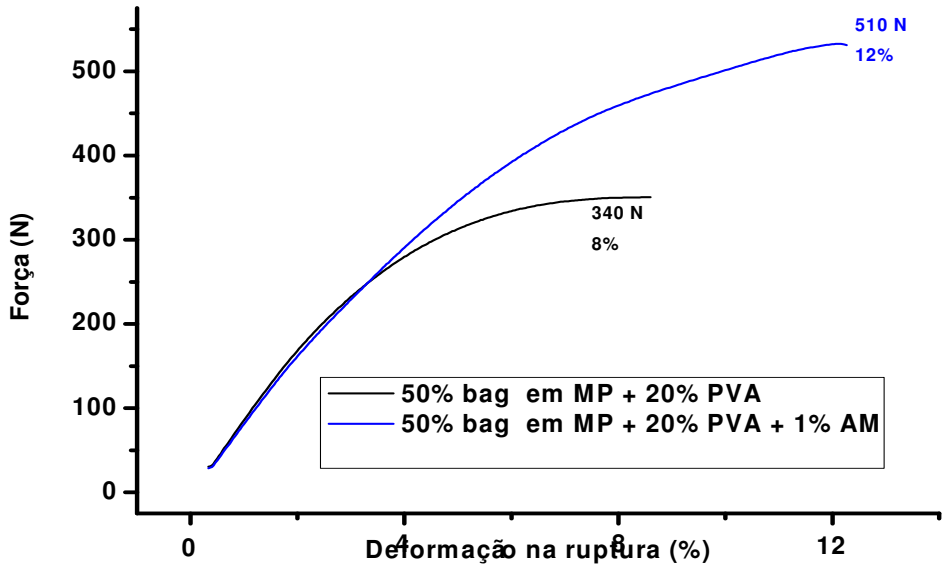


FIGURA 95. Ensaios mecânicos para os compostos espumados de bagaço de cana-de-açúcar, PVA e anidrido maleico.

A FIG. 95 apresenta as curvas de força versus deformação, para as amostras 50% de bagaço + 20% PVA em MP, e também com a adição de 1% de anidrido maleico. Comparando inicialmente a curva da primeira, i.e., de bagaço em MP sem anidrido maleico com uma amostra só com 50%, força de ruptura 160 N e deformação de ruptura 5% (Página 87, FIG. 60), observam-se aumentos de cerca de 100% na força e de 50% na deformação de ruptura. Isto se deve, provavelmente, à dificuldade das cadeias poliméricas se deslocarem devido ao emaranhamento das fibras (bagaço). Já o acréscimo de 1% de anidrido maleico aumenta bem mais de 100%, tanto a força de ruptura como a deformação de ruptura, devido à dissolução dos cristais imperfeitos e funcionamento do anidrido maleico como plastificante.

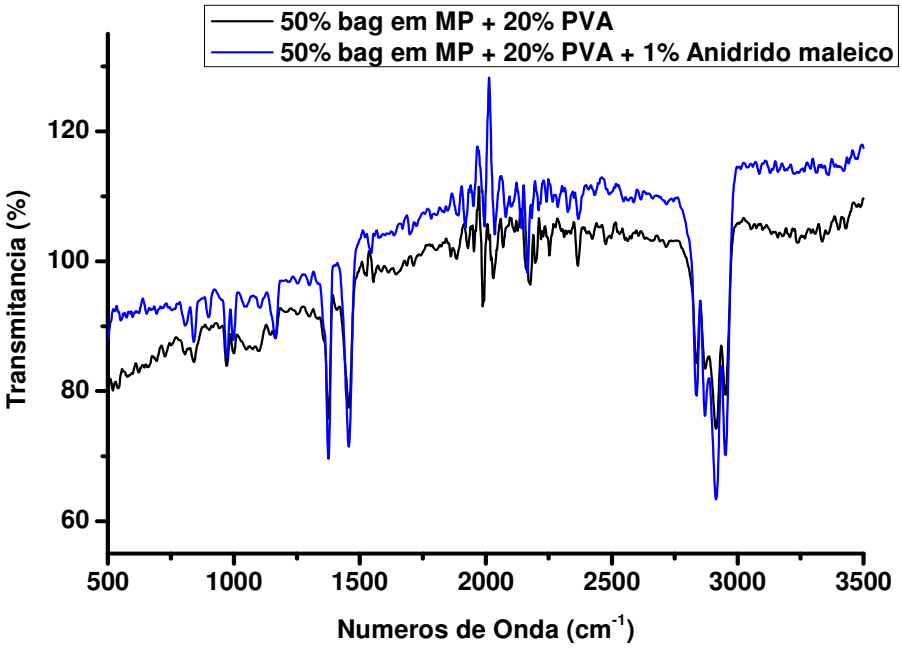


FIGURA 96: Curva espectrofotométrica para os compostos de bagaço de cana-de-açúcar, PVA e anidrido maleico.

A FIG. 96 apresenta picos característicos da MP.

5.6 AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE

5.6.1 DEGRADAÇÃO INDUZIDA POR

5.6.1.1 Tratamento térmico

Todas as composições preparadas foram submetidas a testes em estufa com circulação forçada de ar, durante 96 horas, sob ação da temperatura, nos níveis a: 100ºC, 120ºC, 160ºC e 200ºC. Com exceção das amostras mantidas a 200º C, que ficaram totalmente carbonizadas, as demais, a100ºC, 120ºC e 160ºC não apresentaram variação de massa, para o teste de "enterro em solo" (*LSB*), durante o período de 6 meses em que permaneceram enterradas no inóculo.

5.6.1.2 Irradiação gama

Todas as composições preparadas foram submetidas à irradiação gama, nas doses: 50, 100, 150, 200 e 500 kGy. Mesmo após 1 ano de enterro em solo, muitas amostras apresentaram variação de massa insignificante (<1%); a matriz polimérica, mesmo após submetida à dose de 500 kGy, apresentou valor de 1,9%.

As amostras irradiadas de bagaço de cana, nos percentuais: 10, 15, 30 e 50% apresentaram após 12 meses de enterro em solo, valores de massa final superiores aos valores da massa inicial, devido à erosão superficial causada pela radiação gama. Mesmo sendo impossível de quantificar precisamente o índice de variação de água devido à absorção de água (*water uptake*), as composições com bagaço de cana-de-açúcar mostraram-se parcialmente biodegradáveis pela ação dos microorganismos. Na TAB. 10 estão listados os percentuais obtidos para o índice de variação de massa, em %, após 12 meses de enterro em solo, para os compostos espumados com bagaço de cana-de-açúcar, PHB e PLA:

TABELA 10: Índice de variação de massa (%), para os compostos, após 12 meses de enterro em solo.

	Bagaço 355µm em MP	***PHB em MP***	***PLA em MP***
%	**0kGy**	**500 kGy**	**500 kGy**
10%	21,3	10,3	3,7
15%	22,5	11,6	4,5
30%	29,2	15,9	6,3
50%	32,4	20,1	10,7

As propriedades mecânicas dos compostos espumados com bagaço de cana-de-açúcar submetidos à irradiação gama, nas doses: 0, 50, 100, 150 e 200 kGy são apresentados na FIG.97:

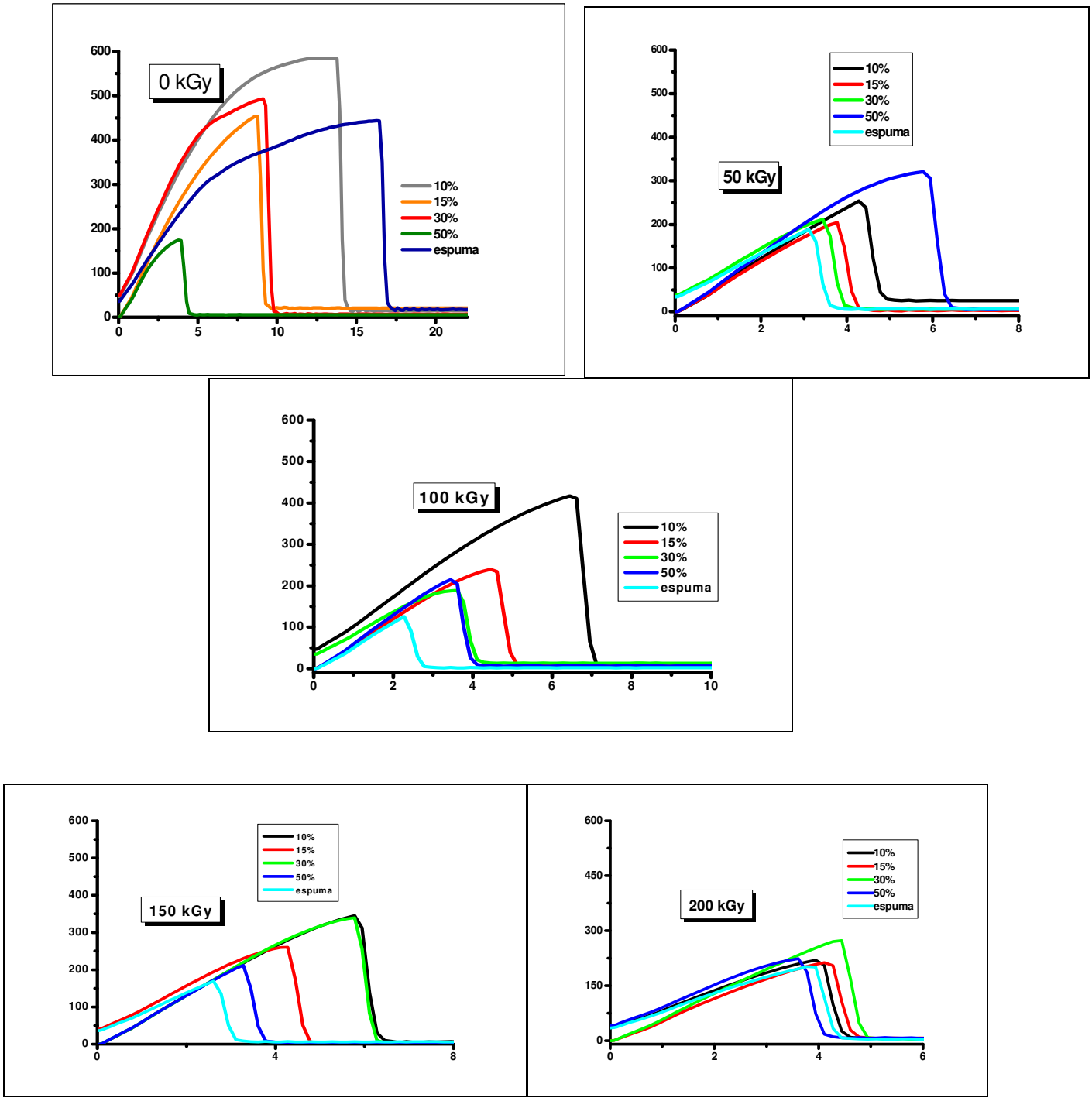


FIGURA 97: Comportamento mecânico das amostras espumadas com bagaço de cana-de-açúcar, irradiadas nas doses: 0, 50, 100 e 200 kGy, antes do enterro em solo.

As variações dos resultados encontrados para força e deformação na ruptura, apresentadas na FIG.97 são detalhadas nas FIG. 98 e 99, respectivamente:

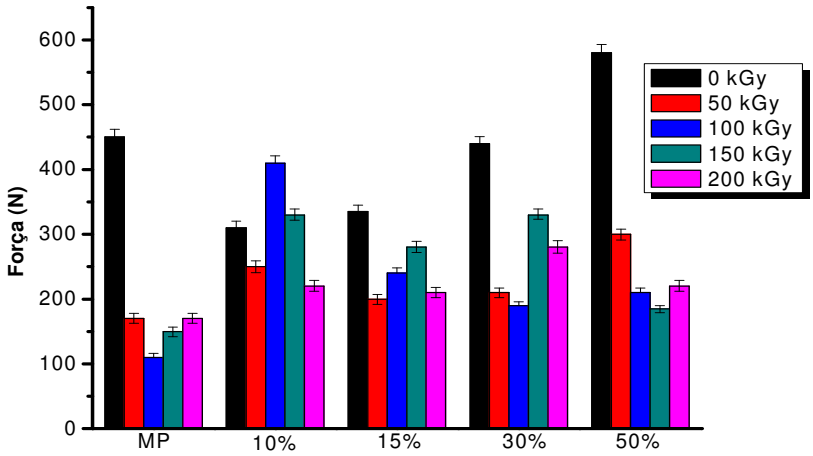


FIGURA 98. Variação da Força (N) dos compostos espumados de bagaço de cana-de-açúcar, irradiados nas doses: 0, 50, 100, 150 e 200 kGy.

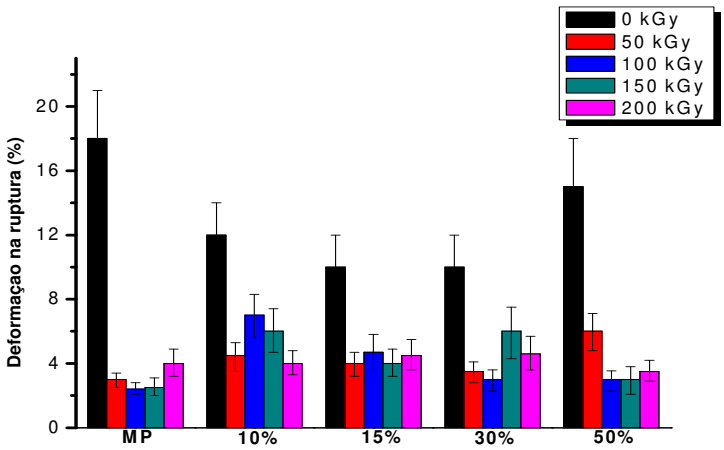


FIGURA 99. Variação da deformação na ruptura (%) dos compostos espumados de bagaço de cana-de-açúcar, irradiados nas doses: 0, 50, 100, 150 e 200 kGy.

Os resultados apresentados nas FIG. 97, 98 e 99 permitem concluir que, a 0kGy, há um aumento na resistência dos compostos em função do aumento do teor de bagaço de cana-de-açúcar, com a deformação mantendo-se constante. Já para as doses de 50 kGy, há uma queda de resistência na composição com 10% de bagaço, cujo valor permanece inalterado, em função do aumento do percentual do bagaço; entretanto, é observado uma drástica redução na deformação, que permanece constante em função do aumento do teor de bagaço. Nas doses de 100, 150 e 200 kGy, tanto os valores força como deformação na ruptura não sofreram reduções significativas.

Já a matriz polimérica mostrou queda acentuada nos valores de tração na ruptura e deformação na ruptura, em função das doses de irradiação aplicadas.

As propriedades mecânicas e respectivas variações, dos compostos espumados com PHB e PLA, submetidos à irradiação gama, nas doses: 0, 50, 100, 150 e 200 kGy são apresentados nas FIG. 100 a 103:

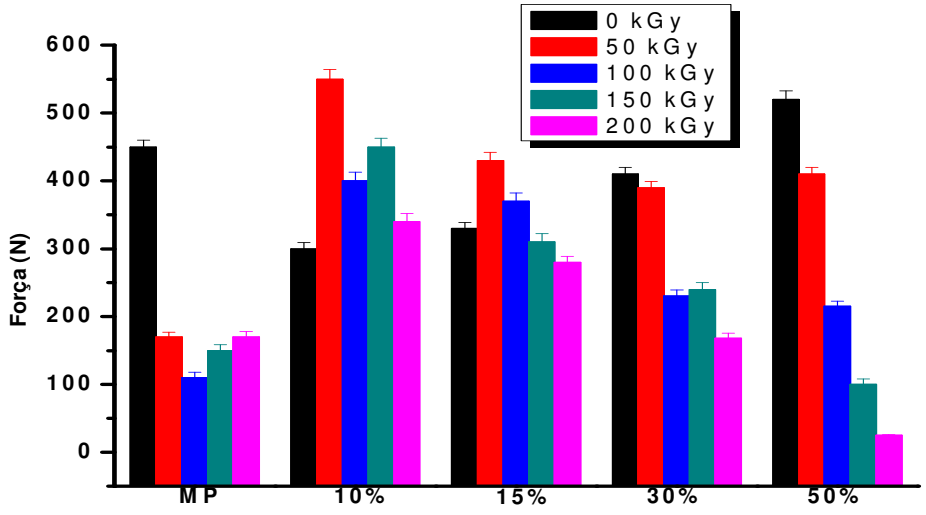


FIGURA 100. Força (N) e respectiva variação dos compostos espumados com PHB, irradiados nas doses: 0, 50, 100, 150 e 200 kGy.

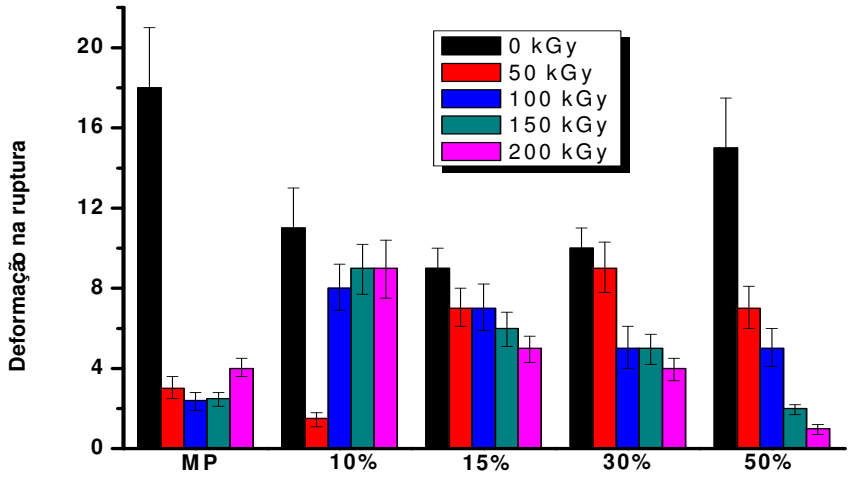


FIGURA 101. Deformação (%) e respectiva variação dos compostos espumados com PHB, irradiados nas doses: 0, 50, 100, 150 e 200 kGy.

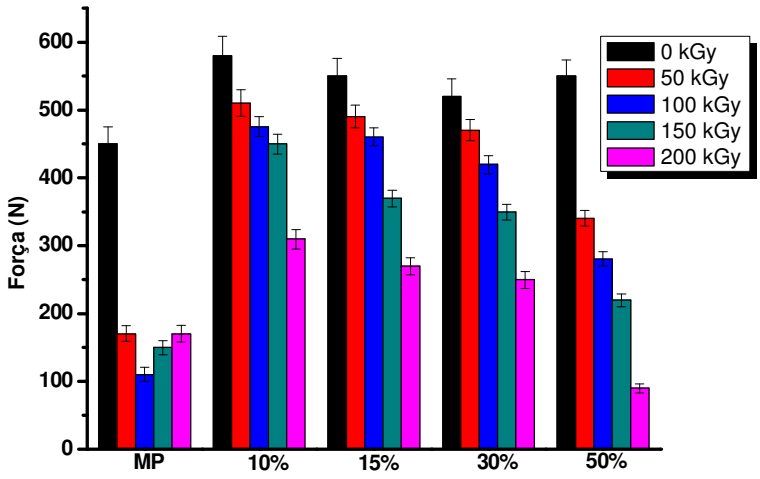


FIGURA 102. Força (N) e respectiva variação dos compostos espumados com PLA, irradiados nas doses: 0, 50, 100, 150 e 200 kGy.

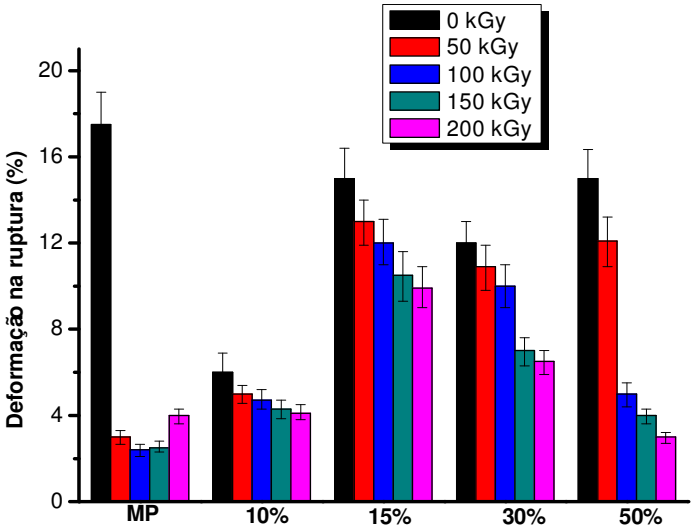


FIGURA 103. Deformação (%) e respectiva variação dos compostos espumados com PLA, irradiados nas doses: 0, 50, 100, 150 e 200 kGy.

Os resultados apresentados nas FIG. 102 e 103 permitem concluir que a 0kGy, há um aumento na resistência dos compostos em função do aumento do teor de PHB e PLA. Quanto à deformação, há uma variação para o PHB, sem padrão definido; já para o PLA, há um aumento acentuado para a deformação na ruptura. Os resultados esparsos e variados efetuados para ambos os polímeros, nas doses de 50, 100, 150 e 200 kGy não permitem ainda estabelecer uma tendência.

Somente as composições: 10% de bagaço, 10% de PHB e 10% PLA, todas em MP, irradiadas, foram analisadas quanto ao DSC; as FIG. 104 a 106 ilustram o comportamento dessas composições:

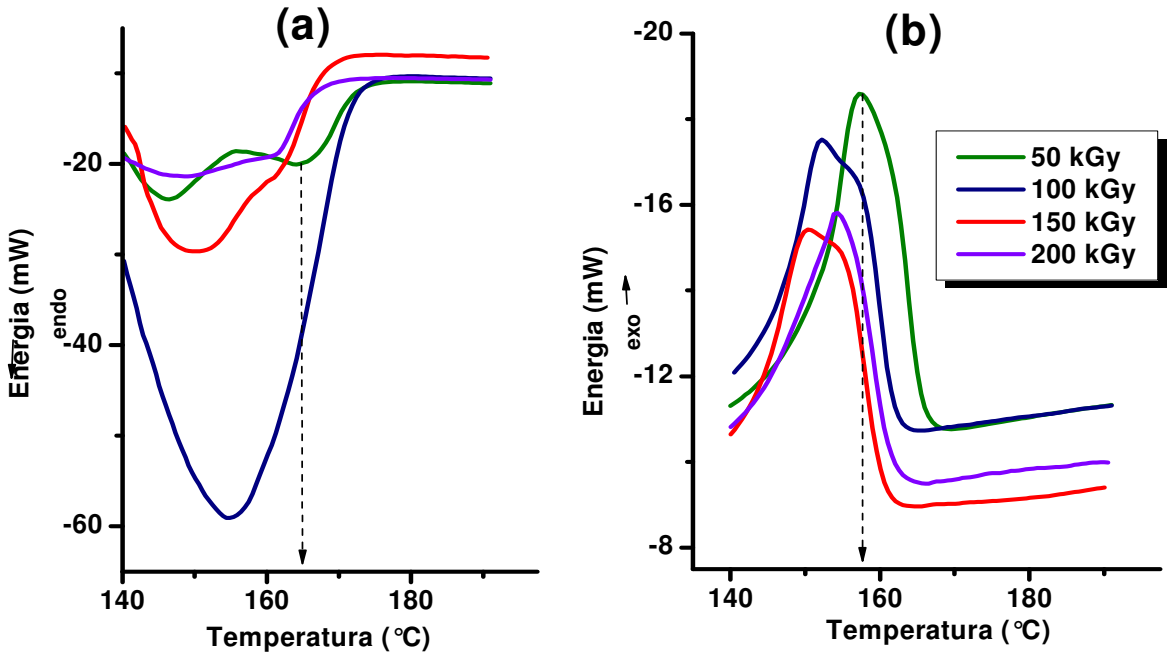


FIGURA 104. Curvas de temperatura de fusão (a) e cristalização (b), a partir do DSC, para compostos espumados com 10% de bagaço de cana-de-açúcar em MP, em função da dose de irradiação: 50, 100, 150 e 200 kGy.

Na FIG. 104, a temperatura de fusão registrada para os compostos de 10% de bagaço de cana-de-açúcar em matriz polimérica, diminui gradativamente em função da irradiação aplicada; o mesmo comportamento é verificado para a temperatura de cristalização.

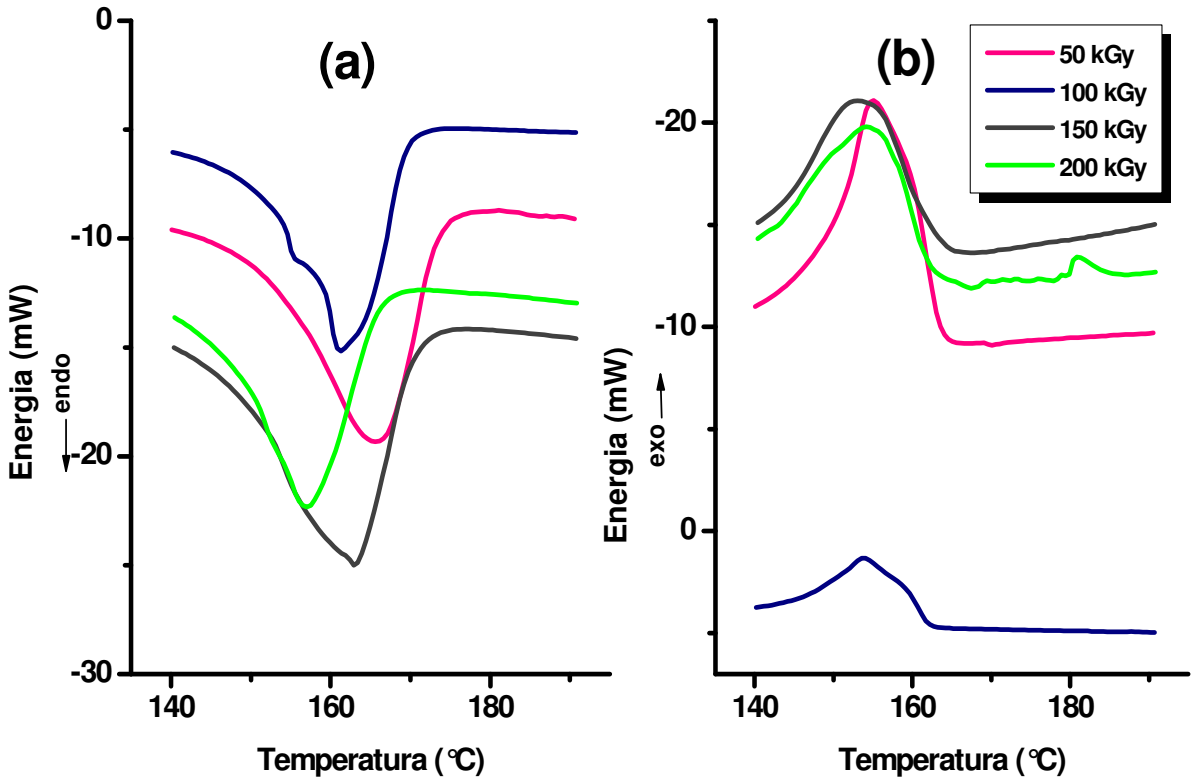


FIGURA 105. Curvas de temperatura de fusão (a) e cristalização (b), a partir do DSC, para compostos espumados com 10% de PHB em MP, em função da dose de irradiação: 50, 100, 150 e 200 kGy.

O mesmo comportamento para a temperatura de fusão, verificado na FIG.104 para os compostos com bagaço de cana-de-açúcar é registrado para as composições 10% de PHB em MP; entretanto, a temperatura de cristalização não apresentou variações em seus valores numéricos, mas apenas configurações diferentes entre si.

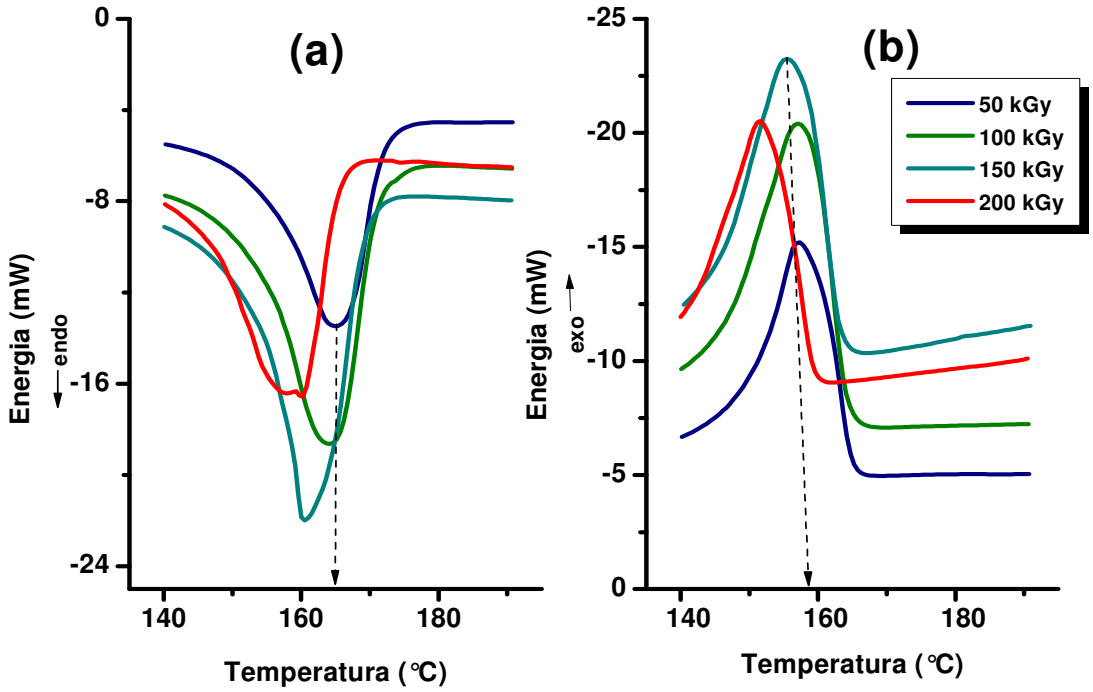


FIGURA 106. Curvas de temperatura de fusão (a) e cristalização (b), a partir do DSC, para compostos espumados com 10% de PLA em MP, em função da dose de irradiação: 50, 100, 150 e 200 kGy.

A temperatura de fusão para os compostos 10% de PLA em MP diminuiu em função da irradiação aplicada; já a temperatura de cristalização para as doses 50, 100 e 150 kGy manteve-se inalterada, com exceção da amostra submetida à dose de 200 kGy, que sofreu uma redução de aproximadamente 10ºC. Esta menor temperatura de fusão observada para o composto espumado de PLA, submetido a 200 kGy, se deveu à uma redução no tamanho de cristais, resultando no aumento da região amorfa, em prol de uma maior suscetibilidade à biodegradação.

As FIG. 107 a 110 se referem às análises de Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier, em um mix das composições 10, 15, 30 e 50%, em MP, para o bagaço de cana-de-açúcar 355 µm, PHB e PLA, irradiadas nas doses 50, 100, 150 e 200 kGy, comparadas com a matriz polimérica, também irradiada na mesma faixa de

doses. Estas análises tiveram como objetivo avaliar o comportamento das composições, sob a ação da irradiação gama, antes do enterro em solo.

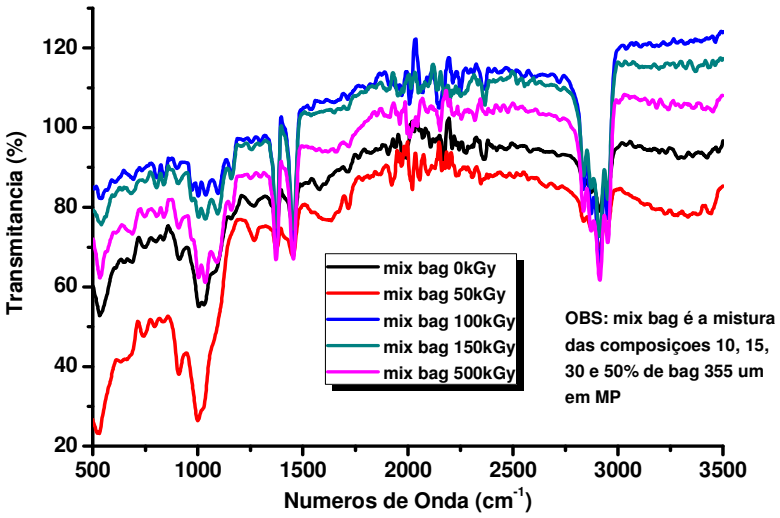


FIGURA 107. Espectroscopia no infravermelho para a mistura de amostras espumadas das composições de bagaço de cana-de-açúcar em MP, em função da dose de irradiação: 50, 100, 150, 200 e 500 kGy.

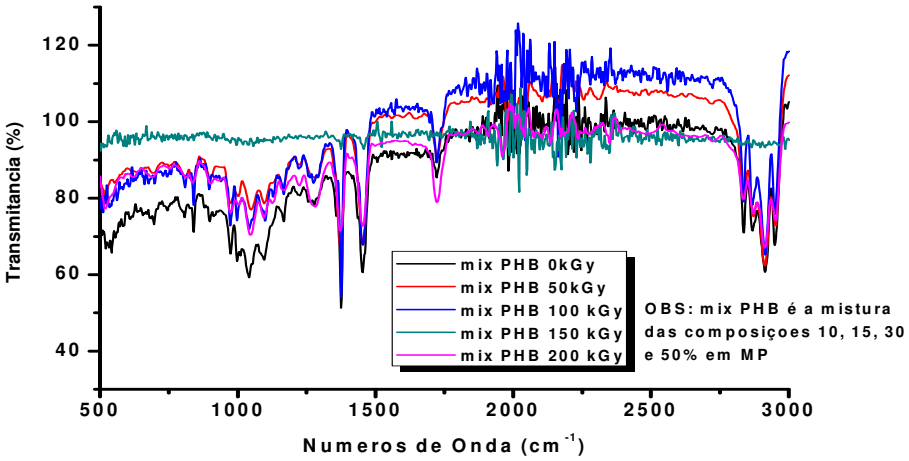


FIGURA 108. Espectroscopia no infravermelho para a mistura de amostras espumadas das composições com PHB, em função da dose de irradiação: 50, 100, 150 e 200 kGy.

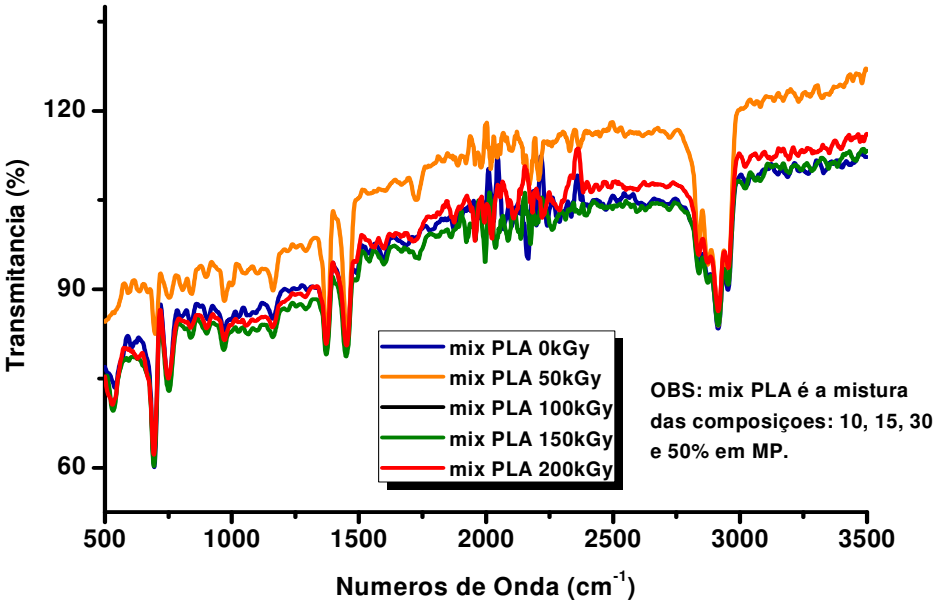


FIGURA 109. Espectroscopia no infravermelho para a mistura de amostras espumadas das composições com PLA, em função da dose de irradiação: 50, 100, 150 e 200 kGy.

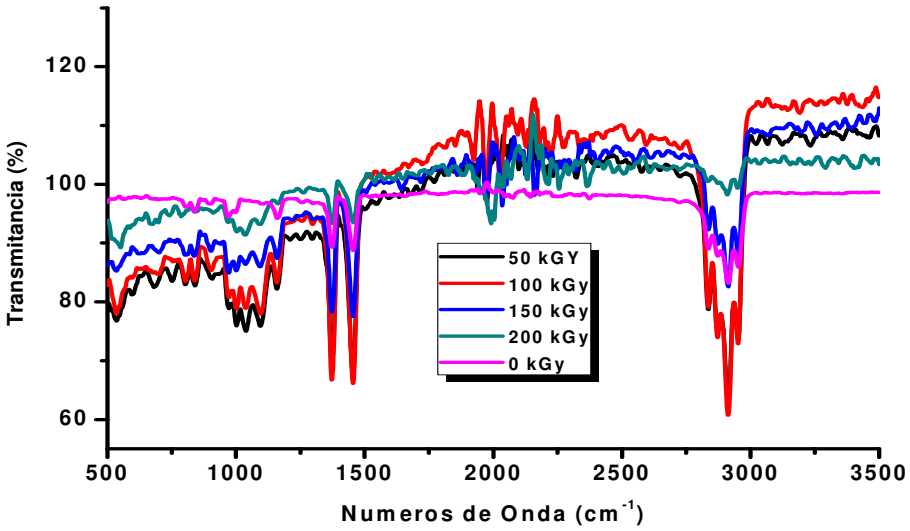


FIGURA 110. Espectroscopia no Infravermelho para a MP em função da dose de irradiação: 50, 100, 150 e 200 kGy.

O principal interesse na investigação dos picos, em prol da biodegradabilidade, está associado aos picos em duas regiões:

- ✓ 3100 – 3700 cm^{-1}: região OH (hidroxila) e
- ✓ 1600 – 1800 cm^{-1}: região C = O (carbonila). Nenhuma das FIG. 89 a 92) apresentou estes picos.

Pode se afirmar que houve o aparecimento de "indícios" de pico de carbonila, a 1750 cm^{-1}, nas FIG. 107 a 110, registrando-se para a amostra "mix PHB a 200 kGy" um pico bem pronunciado neste comprimento de onda.

As amostras foram enterradas durante o período de 12 meses.

As análises de espectroscopia no Infravermelho, para as amostras desenterradas após o período de 12 meses foram selecionadas para apresentação, segundo as doses de irradiação ministradas.

As FIG. 111 a 115 correspondem às amostras desenterradas, previamente submetidas a zero kGy (não irradiadas):

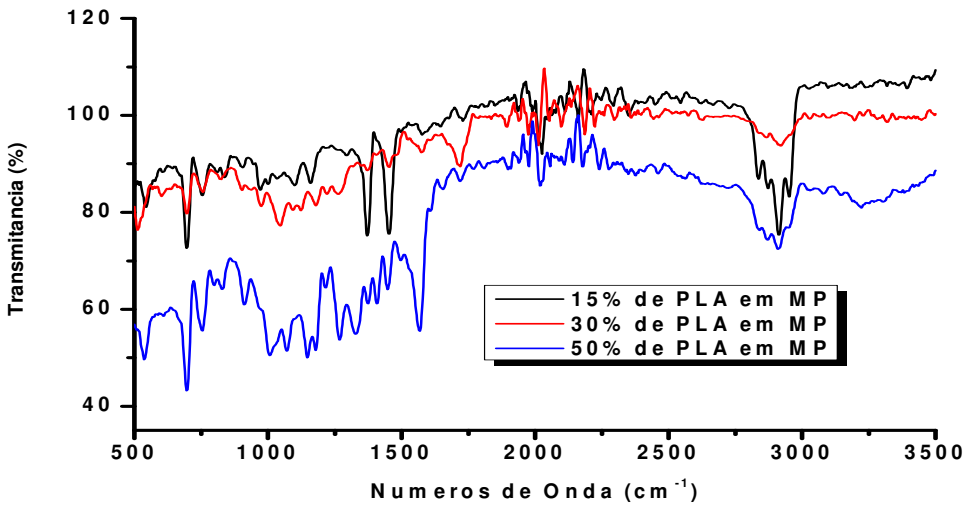


FIGURA 111. Espectroscopia no Infravermelho para compostos espumados de PLA, não irradiados, após 12 meses enterrados no solo:

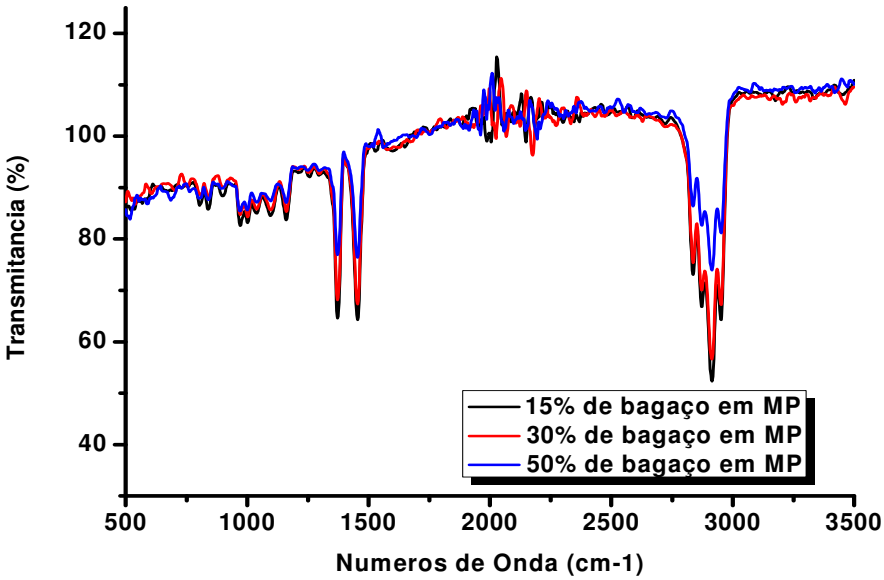


FIGURA 112. Espectroscopia no Infravermelho para compostos espumados de bagaço de cana-de-açúcar, não irradiados, após 12 meses enterrados no solo:

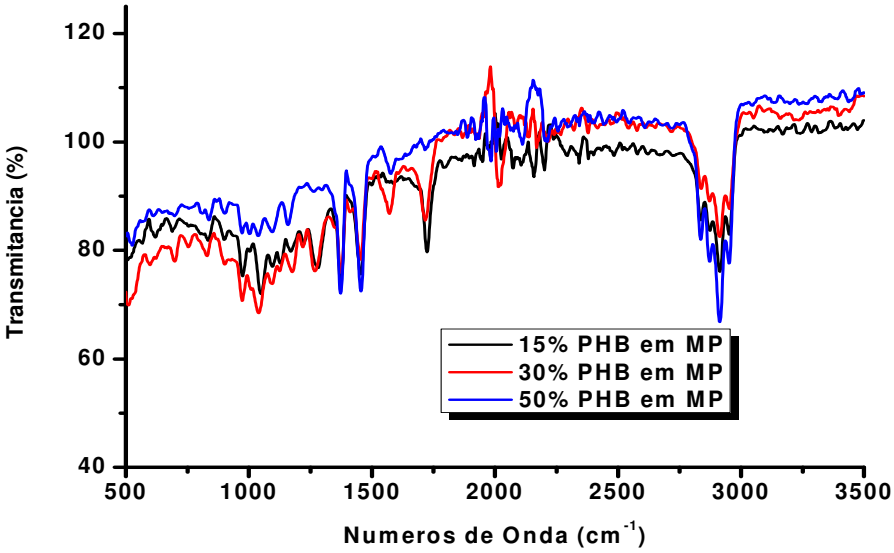


FIGURA 113. Espectroscopia no infravermelho para compostos espumados de PHB, não irradiados, após 12 meses enterrados no solo:

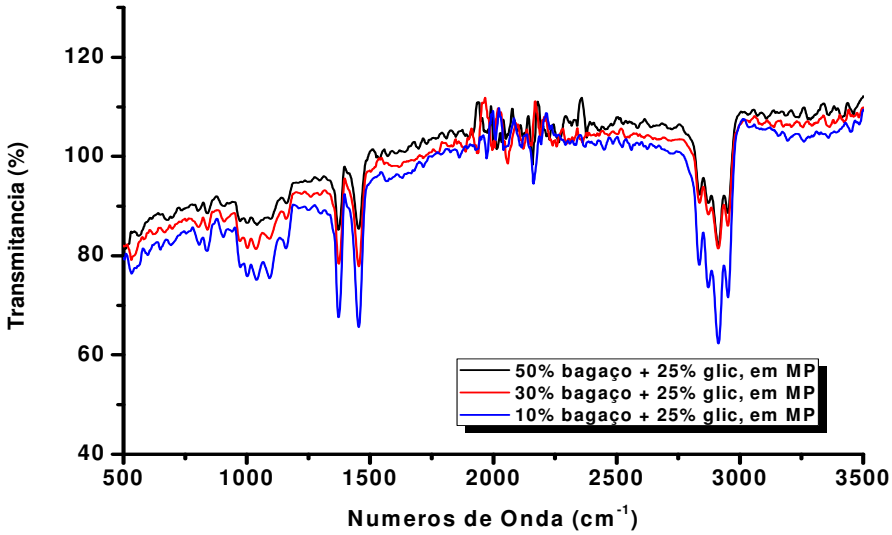


FIGURA 114. Espectroscopia no Infravermelho para compostos espumados de 50% de bagaço em MP + 25% de glicerina, não irradiados, após 12 meses enterrados no solo:

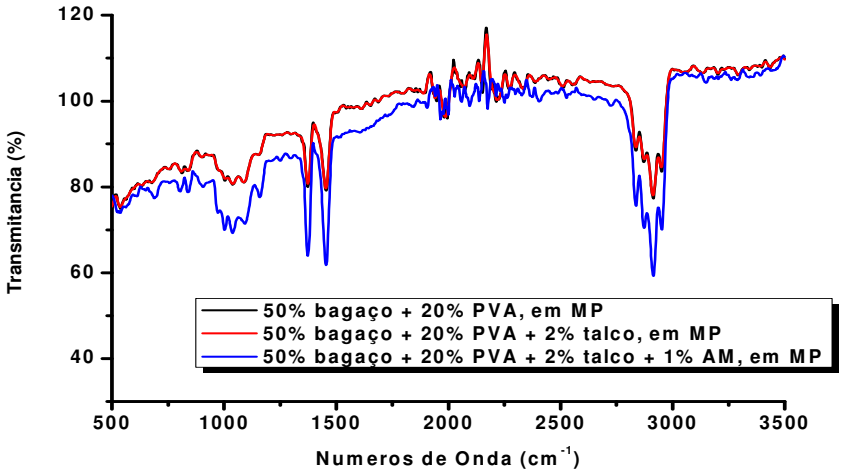


FIGURA 115. Espectroscopia no infravermelho para compostos espumados de 50% de bagaço de cana-de-açúcar, contendo 20% PVA, 2% talco e 1% de anidrido maleico, não irradiados, após 12 meses enterrados no solo.

Para as amostras desenterradas, correspondentes a zero kGy, foram observados picos de carbonila, para as composições referentes a PLA (FIG. 111) e PHB (FIG. 113); nenhuma das composições contendo bagaço apresentou pico de carbonila.

As FIG. 116 e 117 correspondem às amostras desenterradas, previamente submetidas a 50kGy:

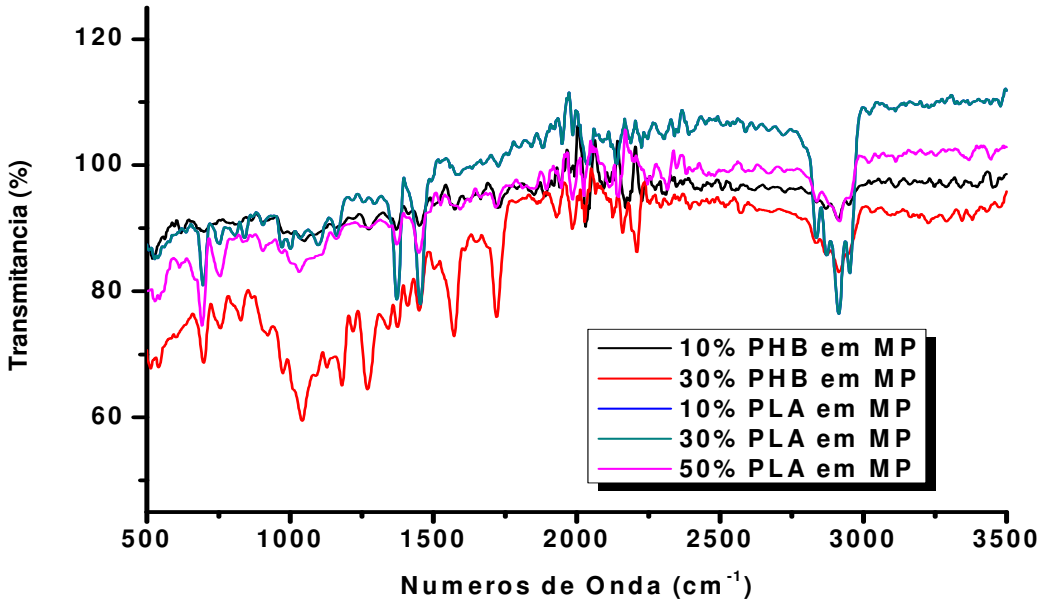


FIGURA 116. Espectroscopia no infravermelho para compostos espumados de PHB e PLA, previamente irradiados a 50 kGy, após 12 meses enterrados no solo.

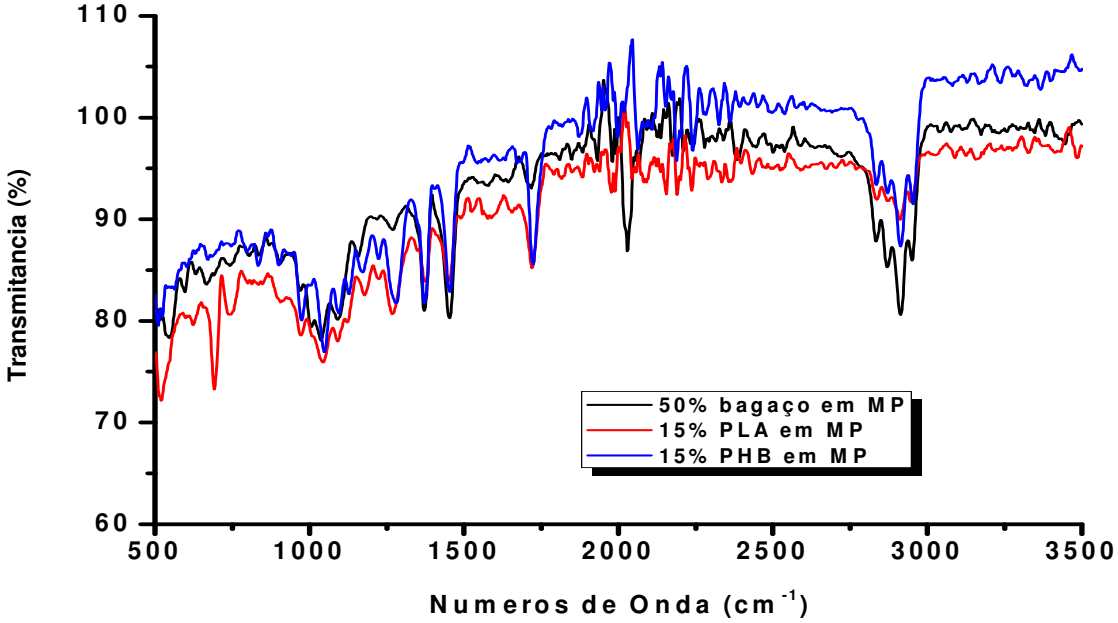


FIGURA 117. Espectroscopia no infravermelho para compostos espumados de bagaço, PHB e PLA, previamente irradiados a 50 kGy, após 12 meses enterrados no solo.

Nas FIG. 116 e 117, correspondentes à dose de 50 kGy, foram observadas bandas de carbonila, para as amostras: 30% PHB, 15% PLA,, 15% PHB, em MP (forte intensidade), e 50% bagaço, 10% de PHB e 50% PLA, em MP (fraca intensidade).

As FIG. 118 e 119 correspondem às amostras desenterradas, previamente submetidas a 100 kGy:

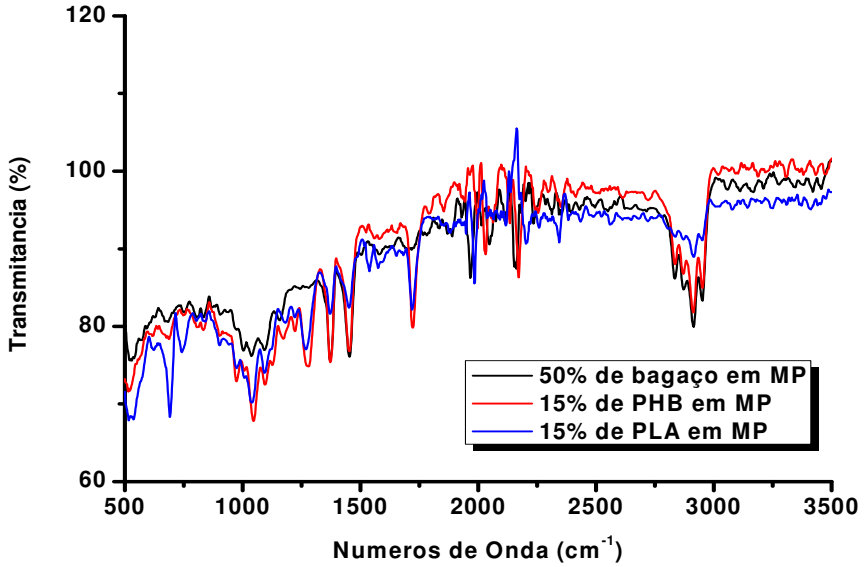


FIGURA 118. Espectroscopia no infravermelho para compostos espumados de bagaço, PHB e PLA, previamente irradiados a 100 kGy, após 12 meses enterrados no solo.

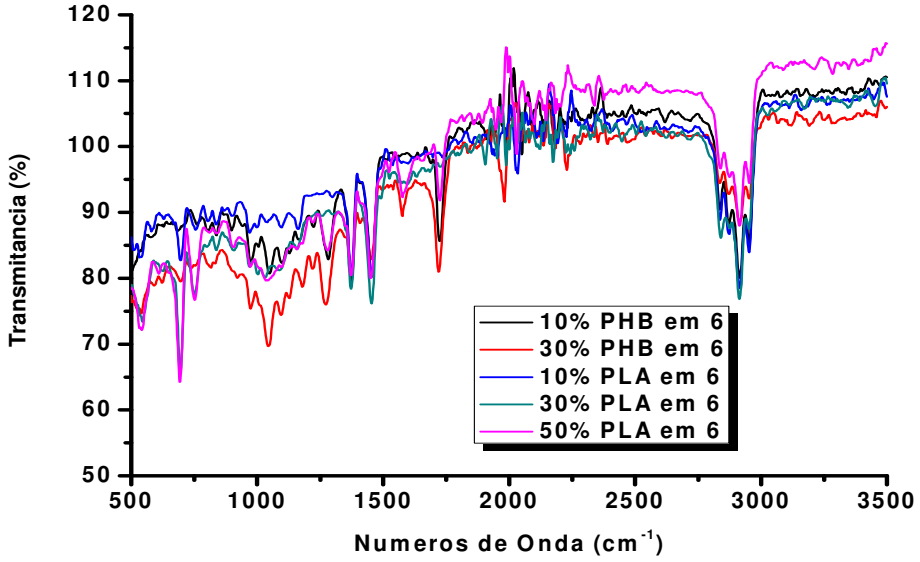


FIGURA 119. Espectroscopia no infravermelho para compostos espumados de PHB e PLA, previamente irradiados a 100 kGy, após 12 meses enterrados no solo.

Nas FIG. 118 e 119, correspondentes a 100 kGy são observadas bandas de carbonila para as amostras: 15% PHB, 15% PLA, 30% PHB, 50% PLA, 10% PHB, em MP (forte intensidade), 50% bagaço, 10% PHB, 30% PLA, 10% PLA, em MP (fraca intensidade).

As FIG. 120 a 122 correspondem às amostras desenterradas, previamente submetidas a 150 kGy:

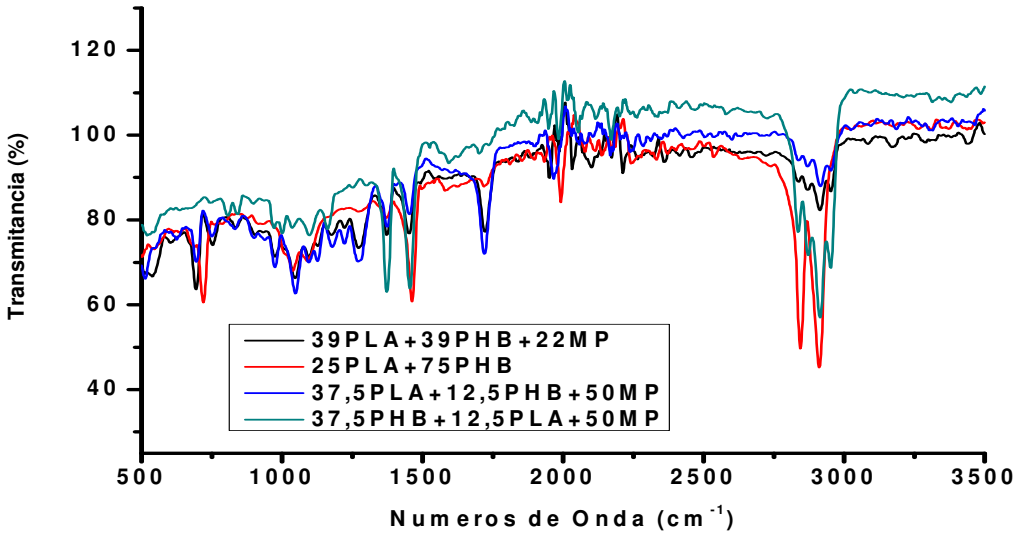


FIGURA 120. Espectroscopia no infravermelho para compostos espumados de PHB/PLA, previamente irradiados a 150 kGy, após 12 meses enterrados no solo.

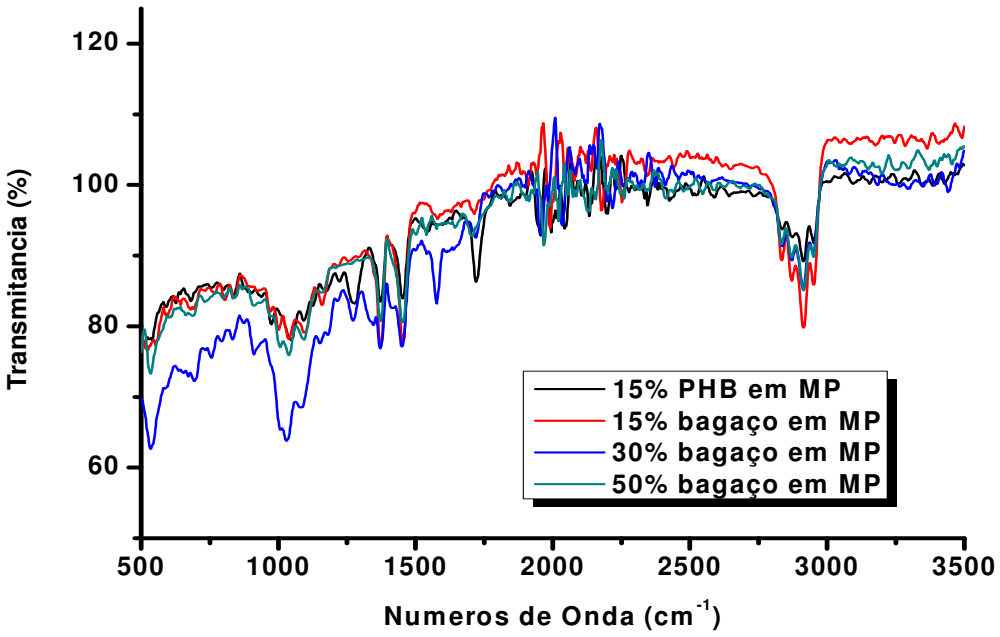


FIGURA 121. Espectroscopia no infravermelho para compostos espumados de PHB e bagaço, previamente irradiados a 150 kGy, após 12 meses enterrados no solo.

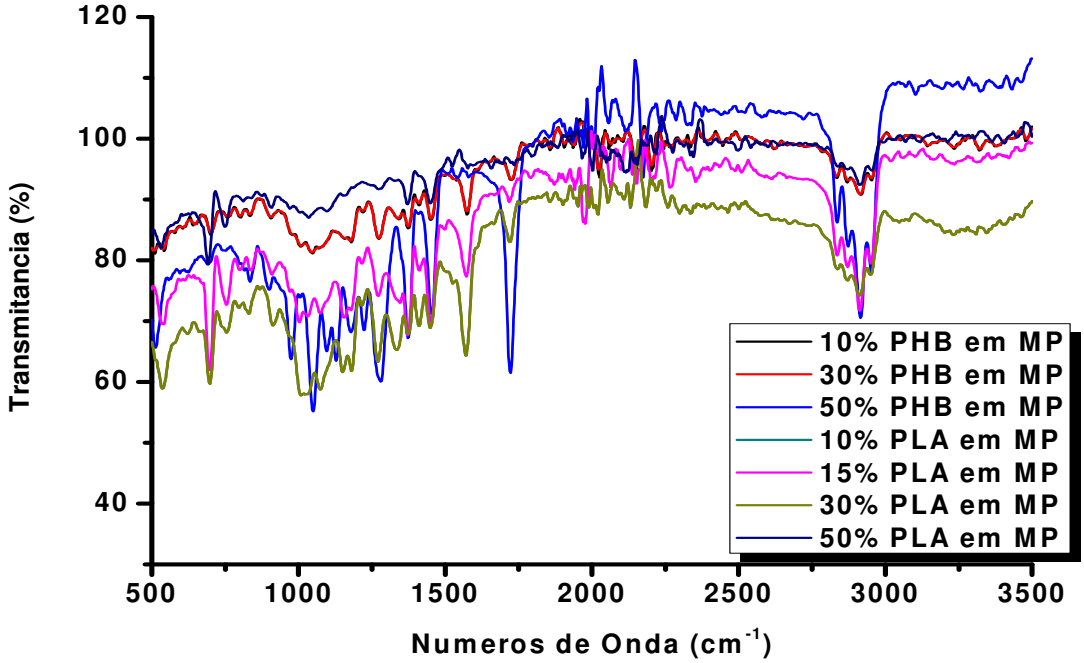


FIGURA 122. Espectroscopia no infravermelho para compostos espumados de PHB e PLA, previamente irradiados a 150 kGy, após 12 meses enterrados no solo.

As FIG. 120 a 122, correspondentes a 150 kGy, apresentaram banda de carbonila para as amostras: 39% PLA + 39% PHB + 22% MP, 37,5% PLA + 12,5% PHB + 50% MP, 15% PHB em MP, 50% PHB em MP (banda de forte intensidade), 30% PHB, 15% PLA, 30% PLA em MP (banda de média intensidade), 25% PLA + 75% PHB, 37,5% PHB + 12,5% PLA, 15%, 30% e 50% de bagaço em MP, 50% PLA em MP (banda de fraca intensidade).

As FIG. 123 a 126 correspondem às amostras desenterradas, previamente submetidas a 200 kGy:

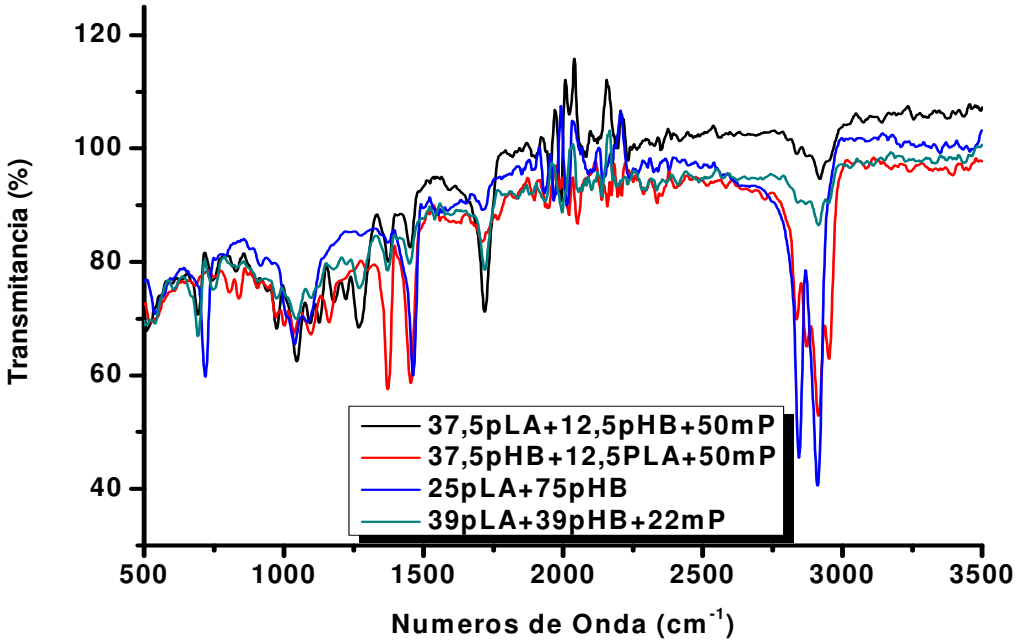


FIGURA 123. Espectroscopia no infravermelho para compostos espumados de PHB/PLA, previamente irradiados a 200kGy, após 12 meses enterrados no solo.

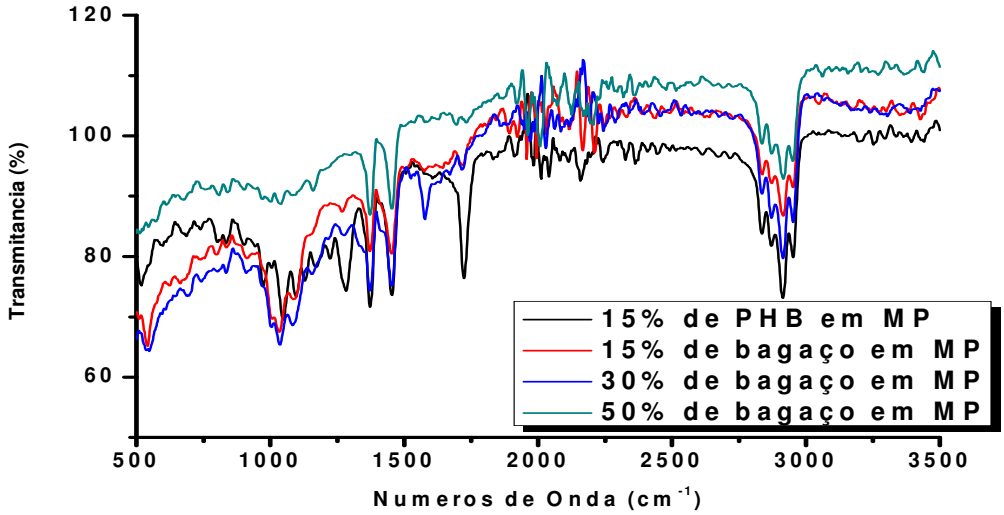


FIGURA 124. Espectroscopia no infravermelho para compostos espumados de PHB e bagaço, previamente irradiados a 200 kGy, após 12 meses enterrados no solo.

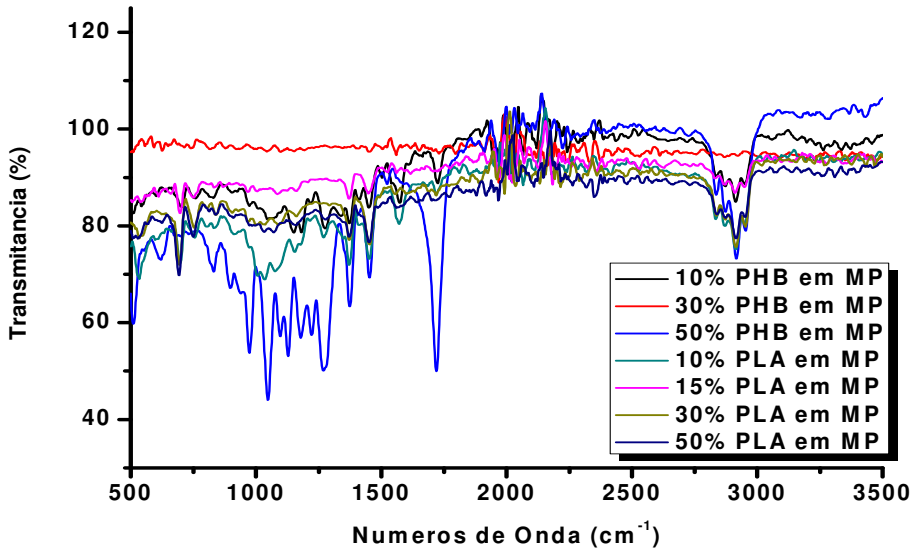


FIGURA 125. Espectroscopia no infravermelho para compostos espumados de PHB e PLA, previamente irradiados a 200 kGy, após 12 meses enterrados no solo.

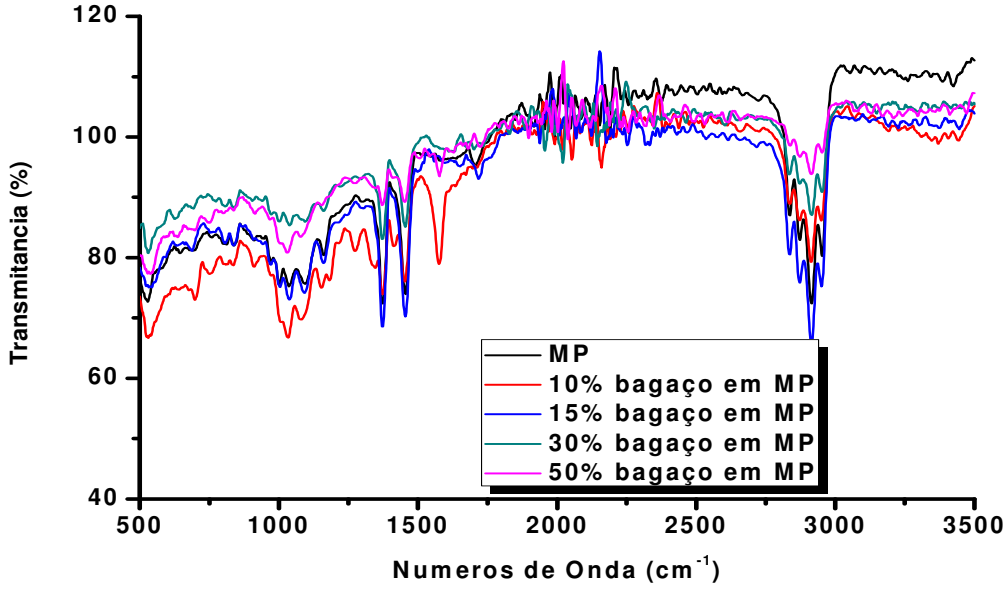


FIGURA 126. Espectroscopia no infravermelho para compostos espumados de bagaço de cana-de-açúcar, previamente irradiados a 200 kGy, após 12 meses enterrados no solo.

As FIG. 123 a 126, correspondentes à dose de 200 kGy, apresentaram bandas de carbonila para as amostras: 37,5% PLA + 12,5% PHB + 50% MP, 39% PLA + 39% PHB + 22% MP, 15% PHB e 50% PHB em MP (banda de alta intensidade), 10%, 15%, 30% e 50% de bagaço em MP, 37,5% PHB + 12,5% PLA + 50% MP, 25% PLA + 75% PHB, 10% e 30% PHB em MP, 10%, 15%, 30% e 50% PLA em MP (banda de fraca intensidade).

A FIG. 127 corresponde a amostras desenterradas, previamente submetidas à dose de 500 kGy:

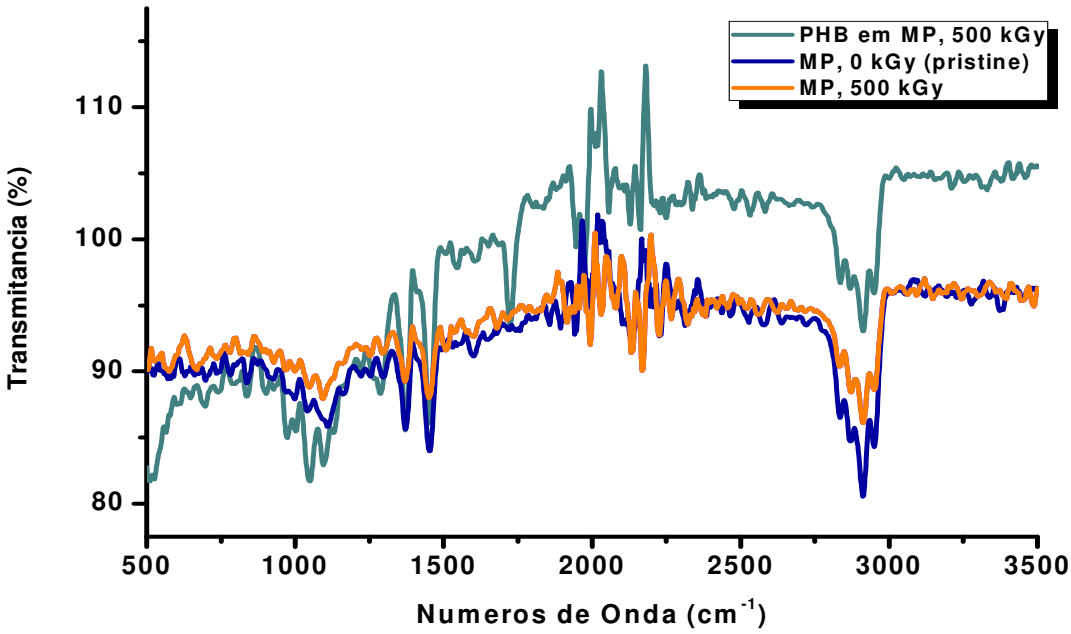


FIGURA 127. Espectroscopia no infravermelho para compostos espumados de PHB e MP, previamente irradiados a 500 kGy, após 12 meses enterrados no solo.

Na FIG. 127, pode-se concluir que, mesmo submetida à dose de 500 kGy, a espuma da matriz polimérica apresentou comportamento idêntico à espuma da matriz polimérica não irradiada, i.e., sem evidência de carbonila; o composto espumado de PHB

foi inserido no gráfico para efeito comparativo e indicativo da presença acentuada de carbonila, no comprimento de onda de 1750 cm^{-1}.

6 CONCLUSÕES

É possível a incorporação do polímero natural bagaço de-cana-de-açúcar e polímeros sintéticos PHB e PLA em matriz polimérica de polipropileno, para transformar seus compostos em parcialmente biodegradáveis.

As composições contendo bagaço de cana-de-açúcar, PHB e PLA em matriz polimérica também atuaram como reforço da Matriz Polimérica, com base nos ensaios mecânicos de força e deformação na ruptura.

A adição de 25% de glicerina em compostos com 10% de bagaço em MP não comprometeu a propriedade de reforço da matriz polimérica; entretanto, o mesmo não ocorreu para a adição de 25% de glicerina, nas composições 30 e 50% de bagaço de cana-de-açúcar em MP.

A adição de 20% de PVA na composição de 50% de bagaço 355 µm em MP favoreceu em 100% as propriedades mecânicas da matriz polimérica; a adição de 1% de anidrido maleico nesta composição aumentou em 50% os valores de força e deformação na ruptura.

O tratamento térmico a 100°C, 120°C e 160°C, aplicado em todas as composições, não foi capaz de induzir a degradação; as amostras enterradas durante 6 meses não apresentaram variação de massa, no teste de enterro em solo.

Após 1 ano de enterro em solo, a matriz polimérica previamente submetida à dose de 500 kGy, apresentou perda de massa em torno de 1,9%.

As composições de bagaço de cana em MP, irradiadas, sofreram degradação superficial, favorecendo a entrada de água (*water uptake*), em detrimento ao controle de perda de massa, mas favorecendo a biodegradabilidade, pela ação dos microorganismos através da superfície degradada.

As composições não irradiadas de PHB e PLA, não irradiadas, após 12 meses de enterro em solo, apresentaram perda de massa em torno de 1%.

Após irradiadas a 500 kGy, e enterro em solo durante 12 meses, as composições de PHB em MP apresentaram perda de massa variando de 10 a 20%, enquanto que as composições de PLA em MP, perda de massa variando de 4 a 11%.

Os compostos com bagaço de cana-de-açúcar irradiados a 50, 100, 150 e 200 kGy apresentaram resultados de testes mecânicos superiores aos da matriz polimérica também irradiada nesta faixa de doses; a única exceção foi a composição de 50% de bagaço em MP, a 200 kGy.

Apenas a composição 10% de PHB em MP apresentou aumento de força em função das doses: 50, 100, 150 e 200 kGy; entretanto, a deformação na ruptura experimentou queda acentuada nestas doses.

As composições 30 e 50% de PLA em MP, submetidas às doses: 100, 150 e 200 kGy apresentaram perda de propriedades mecânicas.

A composição de 50% PLA em MP, não irradiada e após 12 meses de enterro em solo, apresentou pico de alta intensidade de carbonila, indicativo de suscetibilidade à biodegradação.

As composições de PHB e PLA em MP, submetidos à irradiação gama, na faixa de 0 a 500 kGy, apresentaram pico de carbonila a 1750 cm^{-1}.

Nenhum dos compostos analisados apresentou no teste de infravermelho pico na região 3100 – 3700 cm^{-1}, característico de OH (hidroxila).

TRABALHOS FUTUROS

Desenvolvimento de incorporações com polímeros naturais (bagaço de cana-de-açúcar) e sintéticos (PHB e PLA), em concentrações superiores a 50%.

Continuidade no desenvolvimento de misturas PHB/PLA.

Continuidade no desenvolvimento dos estudos referentes à incorporação dos agentes de compatibilização: PVA, glicerol e anidrido maleico, em bagaço de cana-de-açúcar.

Continuidade no desenvolvimento dos estudos referentes à adição do agente nucleante talco, em várias concentrações, nos compostos com polímeros naturais e sintéticos.

Otimização dos testes de indução oxidativa (OIT), no controle de degradação dos compostos submetidos a tratamento térmico e irradiação gama.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. C. LONGO, M. SAVARIS, M. ZANI, R. M. BRANDALISE, A. M. C. GRIS. Degradation Study of Polypropylene (PP) and Bioriented Polypropylene (BOPP) in the Environment ***Materials Research*** 14(4)**,** 442-448, 2011.

2. J. ARUTCHELVI, M.SUDHAKAR, A. ARKATKAR, M.DOBLE, S.BHADURIANDP, V. UPPARA .***Indian Journal of Biotechnology***,7**,**9-22, 2008.

3. CHANDRA, R; RUSTGI, R. ***Polym. Degrad.Stab***.185,56, 1997.

4. Y.TOKIWA, B. P. CALABIA, C. U. UGWU AND S. AIBA. ***Int. J. Mol. Sci,*** 10, 3722-3742, 2009.

5. A. ADURAFIMIHAN ABIONA; A, GABRIEL OSINKOLU, Gamma-irradiation induced property modification of polypropylene. ***International Journal of Physical Sciences***,vol.5(7)**,**pp.960-967, 2009

6. KOLYBABA et al. Biodegradable Polymers: Past, Present and Future. **The Society for Engineering in Agricultural, Food and Biological Systems**, Canada, 2003.

7. PREMRAJ R. et al. Biodegradation of polymers. ***Indian Journal of Biotechnology***, vol. 4, pp 186-193, April ,2005.

8. BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. ***Revista Eletrônica de Materiais e Processos,*** v.6.2,127-139, 2011.

9. CHARLESBY, A. Effect of high energy radiation on longchain polymers. ***Nature***, v. 171, n. 167, 1953.

10. JAKUBOWICZ. ***Polym. Degrad. Stab.*** 80, 39-43, 2003.

11. E. CHIELLINI, P. CINELLI, R. SOLARO, M. LAUS Thermomechanical Behavior of Poly(vinylalcohol) and Sugarcane Bagasse Composites. ***Journal of Applied Polymer Science***, 92, 426-432, 2004.

12. PARK et al. ***Extruded closed-cell PP foam***. US Patent 5527573, 1996.

13. SHAU-TARNGLEE, CHUL B. PARK and N. S.RAMESH. Polymeric foams series, Polymeric foams, ***Technology and Science,*** 2004.

14. D. KLEMPNER and K. C. FRISCH, ***Handbook of polymeric foams and foam technology***, Hanser, N. Y., 1991.

15. BUSICO and CIPULLO. New evidence on the nature of active sites in heterogeneous Ziegler-Natta catalysts for propene polymerization. ***Macromolecule s***, v. 30, p. 4786-4790, 1997.

16. SALAMONE, J. C. ***Polymeric Materials Encyclopedia.*** CRC press, Boca Raton, USA, 1996.

17. KARGER-KOCSIS. Polypropylene: structure, blends and composites, ***Structure and Morphology,*** Chapman and Hall, London, v.1, 1995.

18. CHADWICK, J. C. Ziegler-Natta catalysts. Encyclopedia of Polymer, Science and Technology, 2002.

19. http: //www.bioplastic-news acessado em 03 de outubro de 2009.

20. http: //www.ihs.com/products/chemical/planning/ceh/polypropylene-resins.aspx acessado em 10 de janeiro de 2010.

21. MOORE, E. P ***Polypropylene Handbook***, Hanser Gardner, New York, 1996.

22. MARK,H. F. ***Encyclopedia of Polymer Scienceand Engineering*** Ed. 2, New York: John Wiley and Sons, v. 3, p. 776-781, 1989.

23. OLIANI, W. L. Estudo do comportamento de HMS-PP (Polipropileno com alta resistência do fundido) sob condições de degradação ambiental e acelerada. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.

24. LOVINGER A. J., DAVIS D. D. LOTZ B, Structure and defects in fully syndiotactic polypropylene. ***Macromolecules,*** v. 26, p. 3494-3503,1993.

25. ADEMAR B. LUGÃO, ELIZABETH C. L. CARDOSO, LUIS FILIPE C. P. LIMA, BEATRIZ HUSTZLER, SHINICHI TOKUMOTO, Characterization study of gamma-irradiated, high melt strength polypropylene, ***Nuclear Instruments and Methods in Physics Research,*** Section B: Beam interactions with materials and atoms, Ionizing Radiation and Polymers, Volume 208, pages 252-255, August 2003.

26. PROPYLENE POLYMERS. ***Encyclopedia of Polymer Science and Engineering***, Vol. 13, pp. 464-529, 1990.

27. NATTAG, CORRADINE P. ***Nuovo Cimento Suppl,*** v. 15, p. 40, 1960, *apud* CORRADINE P, GUERRA G. Polymorphism in Polymers ***Advances in Polymer Science***, v. 100, p. 183-217, 1992.

28. KEITH H. D., PADDEN F. J. Jr, WALTER N. M., WICKOFF H. W. ***J. Appl. Phys.*** v. 30, p. 1485, 1959. a*pud* LOTZ B., WITTMANN J. C., LOVINGER A. J. Structure and morphology of Polypropylenes: a molecular analysis. ***Polymer*** 37 (22), p. 4979-4992, 1996

29. MEILLE S. V., FERRO D. R., BRÜCKNER S., LOVINGER A. J., PADDEN F. J. ***Macromolecules***, v. 27, p. 2615, 1994, *apud* LOTZ B., WITTMANN J. C., LOVINGER A. J. Structure and morphology of Polypropylenes: a molecular analysis. ***Polymer*** 37 (22), p. 4979-4992, 1996

30. LOTZ B., KOPPS., DORSET D. C. R. ***Acad. Sci. Paris***, 319, Ser. IIb, p. 187, 1994, *apud* LOTZ B., WITTMANN J. C., LOVINGER A. J. Structure and morphology of Polypropylenes: a molecular analysis. ***Polymer*** 37 (22), p. 4979-4992, 1996

31. MINARDI A., BOUDEUILLE M., DUVAL E. The effect of the moulding conditions on the semicrystalline structure of polypropylene. ***Polymer***, v. 38, p. 3957-3965,1997.

32. LOTZ B., WITTMANN J. C., LOVINGER A. J. Structure and morphology of Polypropylenes: a molecular analysis. ***Polymer*** 37 (22), p. 4979-4992, 1996.

33. MARK H. F., BIKALES N. M., OVERBERGER C. G., MENGES G. ***Polypropylene polymers – Encyclopedia of polymer Science and Engineering,*** second edition, John Wiley & Sons, USA, v. 13, p. 464, 1988.

34. ZEN, H. A. Obtenção de membrana trocadora de prótons para uso em célula a combustível, à base de Polipropileno (PP). Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.

35. BOREALIS- Daployhms polypropylene for foam extrusion, 2004.

36. LUGÃO et al. Process for preparing high melt strength polypropylene and crosslinked prepared there with.***U. S. Patent 20040171712,*** September 2, 2004.

37. LUGÃO et al, Production of high melt strength polypropylene by gamma irradiation, ***Radiation Physics and Chemistry***, Volume 76, issues 11-12, Vol. 13, pp. 464-529, November – December2007.

38. H.C. LAU; S. N. BHATTACHARYA and G.J. FIELD. Melt strength of polypropylene: its relevance to thermoforming, ***Polymer Engineering and Science,*** vol. 38,n° 11, pages 1915-1923, 1998.

39. B. JOSEPH SCHEVE; JOHN W. MAYFIELD; ANTHONY J. DENICOLA JR; all of New Castle County, Del. ***HIGH MELT STRENGTH, PROPYLENEPOLYMER, PROCESS FOR MAKING IT AND USE THEREOF***, US Patent 4,916,198, April 10, 1990.

40. A. GHIJSELS and J. DECLIPPELEIR, Melt Strength behaviour of polypropylenes. ***International Polymer Processing*** IX, 3, p. 252-257,1994.

41. F. YOSHII, K. MAKUUCHI, S. KIKUKAWA, T. TANAKA, J. SAITOH and K. KOYAMA, High Melt Strength polypropylene with Electron Beam Irradiation in the Presence of Polyfunctional Monomers. ***Journal of Applied Polymer Science,*** v. 60, p. 617-623, 1996.

42. Y. J. LEE, H. S. SOHN e S. H. PARK, Effect of chain structure of polypropylene on the melt flow behavior. ***Korea-Australia Rheology Journal,*** v. 12, p. 181-186, 2000.

43. RABELLO, M. S., WHITE, J. R., Fotodegradação do Polipropileno. Um processo essencialmente heterogêneo, ***Polímeros: Ciência e Tecnologia,*** Abr/Jun, p.47 -57,1997.

44. MARTIN, A. Physical Pharmacy,1993.

45. IAEA Controlling of degradation effects in radiation processing of polymers – IAEA–TECDOC – 1617 (2009).

46. CHAPIRO, A., Radiation induced polymerization, ***Radiation Physics Chemistry,*** v. 14, p. 101 - 106, 1979.

47. LADNEY Jr, Method of manufacturing structural foams plastic products free from undesirable contaminant constituents, ***U.S. Patent 4,185060,*** January 22,1980.

48. JAAKKO I. RAUKOKA, A new technology to manufacture polypropylene foam sheet and biaxially oriented foam film. ***VTT Chemical Technology***, Finland, 1998.

49. HAAS; CHRISTOPHER K, GEHLSEN; MARK D., MORTENSON; SARA B., STROBEL; JOAN M., SURA; RAVI K., VALL; DAVID L. Foam and method of making, ***US Patent 7,094,463***, August 22, 2006.

50. PARK; JOHN J., KATZ; LEON, GAYLORD; NORMAN G. Polypropylene foam sheets, ***US Patent 5,180,751***, January 19, 1993.

51. REIMERS; JAY, BERTI; DOUG, Blowing agent solubility in polymers, ***US Patent 7,060,736,*** June 13, 2006.

52. PARK; CHUNG P., MALONE; BRUCE A, Extruded closed-cell polypropylene foam, ***US Patent 5,527,573,*** June 18, 1996.

53. CHUL B. PARK e LEWIS K. CHEUNG, A study of cell nucleation in the extrusion of polypropylene foams, ***Polymer Engineering and Science***, Vol. 37, No. 1, pages 1-10,January1997.

54. HANI E. NAGUIB, CHUL B. PARK e PATRICK C. LEE. Effect of talc content on the volume expansion ratio of extruded pp foams, ***Journal of Cellular Plastics***, vol. 39, November 2003.

55. PIETER SPITAEL e CHRISTOPHER W. MACOSKO. Strain hardening in polypropylenes and its role in extrusion foaming. ***Polymer Engineering and Science***, Vol. 44, No. 11, pages 2090 – 2100, November2004.

56. M. H. WAGNER, V. SCHULZE e A. GÖTTFERT Rheotens – master curves and drawability of polymer melts***. Polymer Engineering and Science .***Vol. 36, No.7, pages 925 – 935, Mid-April1996.

57. ZHIJUAN XU,PING XUE,FUHUA ZHU e JIMIN HE Effects of formulations and processing parameters on foam morphologies in the direct extrusion foaming of polypropylene using a single – screw extruder, ***Journal of Cellular Plastics***, v. 41, p. 169-185, March 2005.

58. BAMBARA, JOHN D; HURLEY, ROBERT; HOOPER, ROBERT; BECKWITH, ROBERT W; KOZMA, MATTHEW L., Polypropylene foam and foam corestructure, ***US Patent 030776497***, December 22, 2004.

59. HUGHES; KEVIN R, SAMMLER; ROBERT L., SUH; KYUNG W, ZHAO; JIN, JHOEN; JOHAN A., TUSIM; MARTIN H. Propylene polymer foams***, US Patent 6,417,242***, July 9, 2002.

60. RABELLO, M. S. ***Aditivação de Polímeros.*** São Paulo: Artiber,p.206.

61. CARRAHER, C. E. Seymour, Carraher´s Polymer Chemistry: an Introduction, 4thed.Marcel Dekker Inc., New York, 1996.

62. http: //library.thinkquest.org/03oct/00647/id28.htm acessado em 02/01/2012.

63. MIZOGUCHI, H. in Proceedings of the International Conference on Sponge Science (***Watanabe, Y., and Fusetani, N., eds***). Springer, Tokyo: pp. 427-439, 1998.

64. SATYANARAYANA KG, RAMOS LP, WYPYCH F. Development of new materials based on agro and industrial wastes towards eco-friendly society. In: GHOSH TN, CHAKRABARTI T, TRIPATHI G, editors. ***Biotechnology in energy management.*** New Delhi: APH Publishing Corporation: P. 583 – 624, 2005.

65. SATYANARAYANA KG, RAMOS LP, WYPYCH F. Comparative study of Brazilian natural fibers and their composites with other. In: THOMAS S., POTHAN LA, editors. ***Natural fiber reinforced polymer composites.*** Philadelphia: ManeyPublishers: ISBN978-1-933153-09-4, p.473-522, 2008.

66. NORMA ABNT NBR 15448-1. Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis – Parte 1: Terminologia.

67. G. F. BRITO, P. AGRAWAL, E. M. ARAÚJO, T. J. A. MELO – Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros verdes – ***Revista Eletrônica de Materiais e Processos***, v.6.2 (2011) 127-139.

68. FECHINE, G.J.M. A Era dos Polímeros Biodegradáveis. ***Plástico Moderno.*** N. 423, 2010.

69. DINARO-MIRANDA, L.L.; VASCONCELOS, A.C.M.de; LANDELL, M.G. de A. Cana-de-Açúcar. Campinas: ***Instituto Agronômico***, 2008.

70. http: //www.iea.sp.gov.br/out/ - Instituto de Economia Agrícola – acessado em 16 de março de 2012.

71. OSVALDO BERNARDO NETO – Integração das principais tecnologias de obtenção de etanol através do processamento de celulose (2ªgeração) nas atuais usinas de processamento de cana-de-açúcar (1ªgeração) 2009, Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

72. DZUL-PUC, J. D., ESPARZA-GARCÍA, F., BARAJAS-ACEVES, M., RODRÍGUEZ-VÁSQUEZ, R. Benzo [a] Pyrene removal from soil by Phanerochaete Chrysosporium grown on sugarcane bagasse and pine sawdust, ***Chemospher*** 58, 1–7, 2005.

73. PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. T. Biotechnological potential of agro-industrial residues: sugarcane bagasse. ***Bioresource Technology***, 74: 69 - 80, 2000.

74. L. AVÉROUS e E. POLLET ,Environmental Silicate Nano - Biocomposites, Green Energy and Technology, DOI: 10.1007/978-1-4108-2.2, ***Springer-Verlag London,*** 2012.

75. http: //www.environment.gov.au/archive/settlements/publications/waste/degradables/biodegra-dable/chapter3.html acessado em 20/04/2012.

76. NARAYAN R .– Drivers for biodegradable/ compostable plastics role and role of composting in waste management and sustainable agriculture. ***Orbit J*** 1(1): 1-9, 2001.

77. ASTMD - 6400-04 – Standard Specification for Compostable Plastics.

78. MOHANTY,A.K.;MISRA,M;DRZAL,L.T.;SELKE,S.E.;HARTE,B.R.;HINRICHSEN,G. – Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites: An Introduction. In: MOHANTY, A. K.; MISRA, M; DRZAL, L. T. Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites – Boca Raton: ***Taylor & Francis***, 2005.

79. BELGACEM, M. N., GANDINI, A. – The State of The Art. In: BELGACEM, M. N., GANDINI, A. – Monomers, Polymers and Composites from Renewable Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. ***Oxford: Elsevier***, 2008

80. http: //www.ecycle.com.br/component/content/article/37/738-pla-o-plastico-compostavel.html - acessado em 07/06/2012.

81. CABEDO, L.; PLACKETT, D.; GIMENEZ,E. e LAGARON, J. M. – Studying the degradation of polyhydroxybutirate-co-valerate during processing with clay-based nanofillers, ***J. Appl. Polym.Sci.,***112: 3669-3676, 2009.

82. *http: //www.udop.com.br/tecnologia/materias/tec_04_11_01.htm*, acesso em 05/01/2003.

83. BRUNEL, D. G. ***Influência da incorporação de aditivos nas propriedades do Poli (hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) - PHBV.,*** 2008.Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos - Departamento de Engenharia de Materiais.

84. PAUL,D.R.; BARLOW,J.W.; KESKULLA,H. Em *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering;* MARK, H.F., BIKALES, N.M.; OVERBERGER, C.G.; MENGES, G.; KROSCHWITS, J. I., eds.; ***J. Wiley & Sons***: New York, vol. 12, 1988.

85. FAVIS, B. D. Em Polymer Blends in Factors Influencing the Morphology of Immiscible Polymer Blends in Melt Processing ; PAUL, D. R.; BUCKNALL, C. B., eds.; ***John Wiley & Sons***: New York, vol. 1, 2000.

86. YUTAKA TOKIWA, BUENAVENTURADA P. CALABIA, CHARLES U. UGWU e SEIICHI AIBA – Biodegradability of Plastics – ***International Journal of Molecular Sciences.*** 10, p. 3722 - 3742, 2009.

87. CACCIARI, I.; QUATRINI, P.; ZIRLETTA, G.; MINCIONE, E.; VINCIGUERRA, V.; LUPATELLI, P.; SERMANNI, G. G. – Isotactic polypropylene biodegradation by a microbial community: Physico-chemical characterization of metabolites produced. ***Appl. Environm. Microbiol.***59, 3695 - 3700, 1993.

88. ZHANG, L.; XIONG, C.; DENG, X. – ***Polymer,*** 37, 235, 1996.

89. BLÜMM, E.; OWEN, A. J. – ***Polymer,*** 36, 4077, 1996.

90. http: //ec.europa.eu/environment/waste/studies/pdf/plastics.pdf. acessado em 11/03/2013.

91. SIRACUSA, V.; ROCCULI, P; ROMANI,S. e ROSA, M. D.–Biodegradation Polymer for Food Packaging, a Review – ***Trends Foods Sci. Technolog.***19, 634 - 643, 2008.

92. SITTHIDUANGPHET – ***Extrusion foaming of bioplastics for light weight structure in food packaging*** – thesis, School of Engineering and Design, Brunel University, 2012.

93. LEENSLAG, J. W.; GOGLEWSKI, S.; PENNINGS, A. J. – ***J. Appl. Polym. Sci.*** – 29 – 2829 - 2842, 1984.

94. ISHAUG-RILEY, S. L.; CRANE-KRUGER, G. M.; YASZEMSKI, M. J.; MIKOS, A. G. – ***Biomaterials,*** 19, 1405 - 1412, 1998.

95. UHRICH,K.E.; CANNIZZARO,S.M.; LANGER,R.S.; SHAKESHEFF, K.M. – ***Chem. Rev.*** – 99 – 3181 - 3198, 1999.

96. LOUIS W. MARTIN– Overview of Maleic – anhydride-grafted polyolefin coupling agent –A guide to understanding their uses, benefits, functions, selection and developments – ADDCOMP – ***Polymer Additive Solutions***.

97. PRICHARD, G. J.– Poly(vinylalcohol): Basis, principles and uses – **Gordon and Breach**, New York, 1970.

98. BRUNELLI, D. D.; BARBOZA, V. C.; JOEKES, I. e ALTVARS, T. D. Z. (1998) – Mapping phases of poly (vinyl alcohol) and poly (vinyl acetate) blends, by FT-IR micro spectroscopy and optical fluorescence microscopy – ***Polymer Science***, 69, 645 – 655, 1970.

99. GARREL, D. R.; GAUDREAU, P.; ZHANF, L. M.; REEVESI. e BRAZEAU, P., 1991 – Chronic Administration of growth hormone - releasing factor increase wound strength and collagen maturation in granulation tissue – ***The Journal of Surgical Research***, 51, 297-302, 1970.

100. S. K. SAXENA – Poly-vinyl-alcohol (PVA)–***Chemical and Technical Assessment*** (CTA) – FAO, 2004.

101. BAILEY, W. J.; KURUGANTI, V. K.; ANGLE, J. S. – Biodegradable polymers produced by free – radical ring-opening polymerization. In: ***GLASS, J. E.; SWIFT,*** G. – editors. Agricultural and synthetic polymers. Biodegradability and utilization. ***ACS Symposium Series***, 433, 149-60, 1990.

102. ALBERTSSON, A. C.; LJUNGQUIST, O. – ***Acta Polym.*** – 39 – 95 – 104, 1998.

103. GRIFFIN, G. J. L.–***British Patent No***. 1586344, 1973.

104. MILJKOVIÉ, J.; DJIPOROVIÉ, M.; DINGOVA, E. The properties of wood/polypropylene composites with respect to procedure of silane addition and type of matrix. In: ***The 3rd International Conference on the Development of Forestry and Wood Science/Technology***, Belgrade– p. 430 - 6, 1997.

105. PARK,E. H.; GEORGE,E.R.; MULDON, M. A.; FLAMMINO, A. – ***Polym. News***, 19: 230-8, 1994.

106. LAWTON,J. W.–***Carbohydr.Polym***;29: 203-8, 1996.

107. GONTARD,N.; GUILBERT,S. e CUQ, J. L.— Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water - vapor barrier properties of an edible wheat gluten film – ***J. Food Sci***., 58: 206-211, 1993.

108. SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C; HUBINGER, M. D. e ROQUES, M. A., Mechanical, water vapor and thermal properties of gelatin based edible films – ***Food Hydro Colloid***, 15 (6): 423 - 432, 2001.

109. BALDWIN,E.A. e BAKER,R.A.–.Use of proteins in edible coatings for whole and minimally processed fruits and vegetables, protein-based films and coatings – ***CRC Press***, FL, 2002.

110. SHARMA,T.; AGGARWAL,S.; KUMAR,S.; MITTAL,V.K.; KALSI,P.C.; MANCHANDA,V.K., Effect of gamma-irradiation on the optical properties of CR-39 polymer – ***J. Mater. Sci***. – 42**,** 1127-1130, 2007.

111. ALWAN, T. J. Gamma irradiation effect on the optical properties and refractive index dispersion of dye doped polystyrene films – ***Turk. J. Phys.***36, 377-384, 2012.

112. HUGO, W. B. A brief history of heat, chemical and radiation preservation and disinfection. Int. ***Biodeterior. Biodegrad***.36, 197-217, 1995.

113. CHARLESBY, A.–Crosslinking and degradation of polymers – ***Radiat. Phys. Chem***. 18, 59-66, 1981.

114. HON, D. N. S.; CHAN, H. C. – Photo induced grafting reactions in cellulose and cellulose derivatives – ***ACS Symp. Ter***. 187, 101-118, 1981.

115. ERSHOV, B. G., Radiation-chemical degradation of cellulose and other polysaccharides – ***Russ. Chem. Rev***. 67, 315 - 334, 1998.

116. GLADIUS, L., Properties of crosslinked ultra-high molecular-weight polyethylene – ***Biomaterials*** 22, 371 - 401, 2001.

117. MOWERY, D. M.; ASSINK, R. A.; DERZON, D. K.; KLAMO, S. B.; CLOUGH, R. L.; BERNSTEIN, R. Solid-state ^{13}CNMR investigation of the oxidative degradation of selectively labeled PP by thermal aging and gamma-irradiation – ***Macromolecules***, 38, 5035 - 5046, 2001.

118. IAEA-TECDOC. 834. Advanced Radiation Chemistry Research: Curing Status, ***International Atomic Energy Agency***, Vienna, Áustria, 1995.

119. CHAPPAS, W. J.; GROSSMAN, N. e POURDEYHIMI, B. EB Manufacturing of Polymer-Fiber Composite Vehicle Structures ,***Proceedings of the 10th Annual Advanced Composites Conference,*** Dearborn, Michigan, 1994.

120. S. HALIM HAMID; MOHAMED B. AMIN;ALI G. MAADHAH (editors) – ***Handbook of Polymer Degradation****,* New York – M. Dekker, 1992.

121. BHATTACHARYA, A.–Radiation and Industrial Polymers – ***Prog. Polym.Sci***. 25 – 371 - 401, 2000.

122. WOODS, R. J.–Radiation Processing: current status and future possibilities – ***Journal of Radio analytical and Nuclear Chemistry*** – 243 -1, 255 - 260, 2000.

123. CLELAND, M. R.;PARKS, L. A.;CHENG, S. – Applications for radiation Processing of materials – ***Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*** – 208, 66-73, 2003.

124. BONIN, H. W.; BUI, V. T.;PARK, H.; POIRIER, E.; HARRIS, H. Radiation Effects on Aluminum-Epoxy Adhesives Joints – ***J. Appl. Polym. Sci***., 67 – 37-47, 1998.

125. CLEGG, W. e COLLYER, A. A.–editors – Irradiation effects on polymers – ***Elsevier***, England, 1991.

126. http: //www.zeusinc.com/technical-resources/zeus-newsletter/zeus-polymer-minute acessado em 27/05/2013.

127. KRZYSZTOF PIELICHOWSKI e JAMES NJUGUMA – Thermal degradation of Polymeric Material – ***Rapra Technology***, 31 - 32, 2005.

128. HELSON DA COSTA et al, Rheological properties of polypropylene during multiple extrusion, ***Polymer Testing,*** **v.**24,issue1,p.86-93, 2005.

129. F.EL – ASHAB et al, The influence of gamma irradiation on the intrinsic properties of cellulose acetate polymers – ***Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*** – 14**,** 46 - 50, 2013.

130. Celulose e Papel – Tecnologia de fabricação de pasta celulósica – Volume I – IPT 1998.

131. J. SAHARI and S.M.SAPUAN, Natural Fiber reinforced biodegradable polymer composites, ***Rev. Adv. Mater. Sci***, 30, 166-174,2011.

132. ANNE BERGERET and JEAN CHARLES BENEZET, Natural Fiber reinforced biofoams – ***Hindawi Publishing Corporation International Journal of Polymer Science***,V.2011,ArticleID569871,14pages, 2011.

133. J. L. GUIMARÃES et al, Studies of the processing of corn starch and its composites with banana and sugarcane fibers from Brazil, ***Carbohydrate Polymers***, 80, 130 - 138, 2010.

134. ELISABETE M. S. SANCHEZ et al, Compósito de resina de poliéster insaturado com bagaço de cana-de-açúcar: influência do tratamento das fibras nas propriedades – ***Polímeros***, 20, nº 3, p. 194 - 200, 2010.

135. RICARDO JOSÉ BRUGNAGO et al, The effect of steam explosion on the production of sugarcane bagasse/polyester composites, ***Composites, Part A-***42, 364-370, 2011.

136. N. TUDORACHI et al, Testing of polyvinylalcohol and starch mixtures as biodegradable polymeric materials, ***Polymer Testing***, 19, 785-799, 2000.

137. NISHIKUBO, T et al, ***J. Polym. Sci. Chem***.Ed, 27, 2519, 1989.

138. MIRIAM L. C. MACHADO et al, Estudo das propriedades mecânicas e térmicas do polímero Poli-3-Hidroxibutirato (PHB) e de compósitos PHB - pó de madeira, ***Polímeros: Ciência e Tecnologia***, vol. 20, nº1, p. 65 - 71, 2010.

139. WANRUDEE KAEWMESRI et al, Effects of CO_2 and talc contents on foaming behavior of recyclable high-melt-strength PP – ***Journal of Cellular Plastics***, v-42, 405 - 428, 2006.

140. THAWIEN BOURTOOM, Plasticizer effect on the properties of biodegradable blend film from Rice starch-chitosan, ***Songklanakarin J. Sci. Technol***., 30, 149 - 165, 2008.

141. M. Z. B. YUNOS et al, Effect of glycerol on performance Rice straw/starch based polymer*,* ***Journal of Applied Sciences***, 11, 2456 - 2459, 2011.

142. SRIDHAR MAHENDRAKAR, B. Tech. Maleic Anhydride grafted polypropylene coatings on steel: adhesion and wear, 2010, Thesis (MSC) – University of North Texas.

143. HENK RUINAARD, Elongational viscosity as a tool to predict the foamability of polyolefins, ***Journal of Cellular Plastics***, vol. 42, 207 - 220, 2006.

144. ASTMD 1238-04C – Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer.

145. ASTMD 1622-08–StandardTestMethodforApparentDensityofRigidCellularPlastics.

146. BRANDRUP,J. et al,Polymer Handbook,v.1.4, Ed. Wiley – ***Interscience***, 1999.

147. ASTMD 3418-08 – Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry.

148. ASTMD 3895-07 – Standard Test Method for Oxidative – Induction Time of Polyolefins by Differential Scanning Calorimetry.

149. A. B. LUGÃO et al, Temperature dependent oxidative – inductiontime (TOIT) of irradiated and non-irradiated PP– a new method – ***Radiat. Phys. And Chem.***, 63, 489 - 492, 2002.

150. ASTME 1641 – 07 – Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry.

151. CHARLES YANG, Chemical Analysis of Polymer Materials using Infrared Spectroscopy, University of Zagreb, Croatia, 2011.

152. C-P SHERMAN HSU, Infrared Spectroscopy, Chapter15, ***Separation Sciences Research and Product Development***, Malinckrodt, Inc.

153. G. J. NAMetal, Effect of long-chain branches of polypropylene on rheological properties and foam-extrusion performances. ***Journal of Applied Polymer, Science***.Volume96,Issue5,1793 – 1800.

154. O. ALMANZA et al, The microstructure of Polyethylene Foams produced by nitrogen process, ***Polymer***, 42, 7117-7126, 2001.

155. NATALIA NAIME, *Embalagens ativas de fonte renovável* (2010), Dissertação, IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

156. N. LARDJANE et al, Soil burial degradation of new bio-based additives, Part I Rigid poly(vinylchloride) films.

157. N. VOGELSAGER JR et al, Acompanhamento da Biodegradação em Solo por Propriedades Térmicas e Morfológicas – ***Revista Matéria***, v.9, n.4, 370 - 377, 2004.

158. DIPAK SINHA, Structural Modifications of Gamma Irradiated Polymers: FTIR Study, ***Adv. Appl. Sci. Res***., 3(3): 1365 - 1371, 2012.

159. LEONARDO DA VINCI PROGRAM, Environmentally Degradable Plastics, Contract nº I/98/2/05261/PI/II.1.1b/CONT.

160. ANUJ KUMAR etal, Characterization of Cellulose nanocrystals produced byAcid – Hydrolysis from Sugarcane-Bagasse as Agro-Waste., ***Journal of Materials Physics and Chemistry***, 2(1)**,** pp 1-8, 2014.

161. VITOR BRAIT CARMONA, *Desenvolvimento de Compostos Biodegradáveis a partir de amido termoplástico e fibras de acuri, carandá e gravatá*, 2011. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos- Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais.

162. T. YOKOHARA et al, Structure and properties for biomass – based polyester blends of PLA and PBS, ***Eur. Polym***. J. 44, pp.677 - 685, 2008.